

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



#### Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

#### Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + Beibehaltung von Google-Markenelementen Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

### Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com/durchsuchen.











•

.

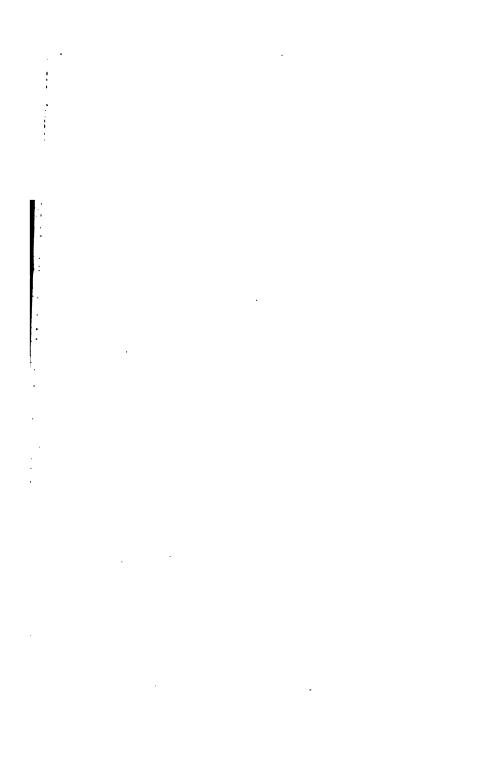
-

## ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXII.



## ANNALEN

DER

# P H Y S I K

UND

# CHEMIE.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

## J. C. POGGENDORFF.

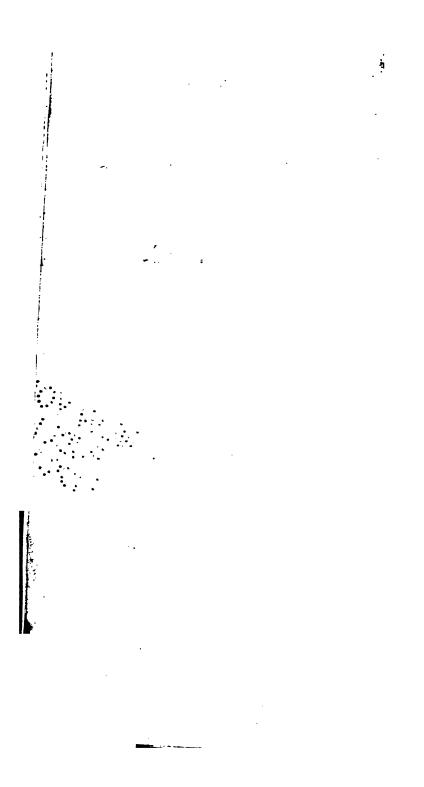
7 Z ZWEI UND SIEBZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT ACHT UND VIERZIGSTER.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1847.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTU.



### Inhalt

des Bandes LXXII der Annalen der Physik und Chemie.

## Erstes Stück.

	Seite
I. Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch	
die Wärme und den Siedpunkt einiger Flüssigkeiten; von H. Kopp.	1
Einleitung, S. 1. — Construction des Thermometers, S. 7.	
Construction des Dilatometers, S. 9 Anstellung der Aus-	
dehnungsversuche, S. 19 Berechnung der Ausdehnungs-	
versuche, S. 26 Bestimmung des specifischen Gewichts,	
S. 34. — Bestimmung des Siedpunkts, S. 38. — Untersu-	
chung des Wassers, S. 43 — des Holzgeistes, S. 48 — des	
Alkohols, S. 54.	
11. Fortgesetzte magnetische Versuche; von P. VV. Haecker	63
III. Prismatische Zerlegung der Farben verschiedener Flüssigkeiten; von	
J. Müller	76
IV. Erläuterungen über die Natur der Lichtslamme; von C. H. Volger.	82
(Die dazu gehörigen Figuren folgen mit nächstem Heft.)	
V. Vergleichende Uebersicht der natürlichen Silicate nach den Sauer-	
stoffverhältnissen ihrer Bestandtheile; von C. Rammelsberg	95
VI. Der Leidenfrost'sche Versuch auf Glas; von A. Moritz.	112
VII. Ueber die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile thie-	
rischer Substanzen und über die Methode, die Phosphorsäure von	
den alkalischen Erden und den Alkalien durch ein Bleisalz zu schei-	
den; von W. Heintz	113
VIII. Ueber die Zusammensetzung des schwarzen Yttrotantals von	
•	15 <b>5</b>
IX. Physikalische Beobachtungen über die hauptsächlichsten Gisire Is-	
•	159
X. Meteoreisen-Fall bei Braunau in Böhmen am 14. Jul. d. J.; Mit-	
•	170
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	174

All, Demerkung zu dem Aussatz: "Die Derechnung des specimen
Gewichts von Gemengen; von C. Schmidt
XIII. Merkwürdiger Blitzschlag
Zweites Stück.
I. Ueber die Abhängigkeit einiger Cohäsionserscheinungen flüssigen
Körper von der Temperatur; von M. L. Frankenheim
II. Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung
durch die Wärme und den Siedepunkt einiger Plüssigkeiten; vom
H. Kopp. (Schluss.)
Untersuchung des Fuselalkohols, S. 223 - des Aethers,
S. 228 - des Aldehyds, S. 232 - des Acetons, S. 236
— des Bensols, S. 239 — der Ameisensäure, S. 243 — der
Essigsäure, S. 248 — der Buttersäure, S. 253 — des Amei-
senholzäthers, S. 258 - des Ameisenäthers, S. 262 - des
Essigholzäthers, S. 266 - des Essigäthers, S. 271 - des
Butterholzäthers, S. 276 — des Butteräthers, S. 281 — des
Valerianholzäthers, S. 287. — Uebersicht der Resultate der
Ausdehnungsversuche, S. 291.
III. Ueber die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre und über die In-
tensität des durch die Atmosphäre reflectirten Sonnenlichts; von R.
Clausius
IV. Ueber die Abstossung der optischen Axen der Krystalle durch die
Pole der Magnete; von Plücker
V. Ueber das Verhältniss zwischen Magnetismus und Diamagnetismus;
von Demselben
VI. Beobachtung der weißen Nebensonnen auf dem durch die Sonne
gehenden Horizontalkreise; von J. G. Galle
Drittes Stück.
I. Ueber das Dellmann'sche Elektrometer; von R. Kohlrausch. 3
II. Ueber Ströme von Flaschensäulen; von H. W. Dove 4
III. Die Ausdehnung einiger flüssigen Körper durch die VVärme; von
M. L. Frankenheim
IV. Ueber eine Vereinsachung des Heliostats; von C. A. Grüel 4

	Seite
V. Vom dynamischen Gleichgewicht der Elektricität in einem Kör-	
per und in unbegränztem Raume; von W. Smaasen	435
VI. Ueber die Einwirkung des Ozons, Chlors und Broms auf Man-	-
gan- und basische Bleisalze; von C. F. Schönbein	450
VII. Ueber eine eigenthümliche sympathetische Dinte und die Anwen-	
dung des mangansuperoxydhaltigen Papiers als Reagenz auf schweflige	
und salpetrige Säure; von Demselben	457
VIII. Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Uebermangansäure;	
von Demselben	459
IX. Neuere Versuche über die Anwesenheit des Ozons in der atmos-	
phärischen Luft; von Demselben	462
X. Das Ozon als Reagens für Mangan; von Demselben	466
XI. Ueber die Bläue des Eises in hohen Gebirgsregionen; von G. Osann.	468
XII. Bemerkungen über das specifische Gewicht des Samarskits (Ura-	
notantals); von H. Rose	469
XIII. Analyse des Braunauer Meteoreisens; von A. Duflos und N. W.	
Fischer.	475
XIV. Ueber die Bildung einer blauen Oxydationsstuse des Platins, so	710
wie einiger anderen Oxyde der edlen Metalle auf galvanischem VVege;	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	481
XV. Ein neues Gasometer; von Wallmark	485
XVI. Callan's Volta'sche Batteria,	495
Viertes Stück.	
I. Ueber die Auflösung der Gleichungen, auf welche man bei Un-	
tersuchung der linearen Vertheilung galvanischer Ströme geführt wird;	
von G. Kirchhoff	497
II. Ueber die Fraunhofer'schen Gitterspectra und Analyse des Lichtes	
derselben; von O. F. Mosotti	509
III. Chr. Doppler's neueste Leistungen auf dem Gebiet der physika-	
lischen Apparatenlehre, Akustik, Optik und optischen Astronomie,	
	530
IV. Ueber das goldhaltige Glas; von H. Rose. ,	556
V. Untersuchung einiger Mineralien, welche tantalsäure-ähnliche Me-	
tallsäuren enthalten: von Th. Scheerer.	188

VI. Chemische Untersuchung der	ntersuchung der Quellenabsätze des Alexishadt Rammelsberg.	
Harze; von C. Rammelsberg.		
VII. Fortsetzung der Untersuchung	des Mateoreises	s von Brauminn;
N. VV. Fischer		
VIII. Ueber das Meteoreisen von	Braumau; von 1	W. Haidinge:

#### Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Kopp, Fig. 1, S. 19; Fig. 2, S. 22; Fig. 3, S. 35; Fig. 4
— Frankenheim, Fig. 5, S. 184. — Smaasen, Fig. 6, S. 436; S. 442. — Bolzano, Fig. 8, S. 532; Fig. 9, S. 538; Fig. 10
S. 539; Fig. 12, S. 541.
Taf. II. — Müller, Fig. 1, S. 78; Fig. 2 bis 12, S. 79.
Taf. III. — Volger, Fig. 1, S. 87; Fig. 2 und 3, S. 88; Fig. 4
S. 90; Fig. 6 und 7, S. 92; Fig. 8, S. 90. — Mossotti, Fig. 9, Fig. 10, S. 511 und 516; Fig. 11, S. 528; Fig. 12, S. 529.
Taf. IV. — Beinert, Fig. 1, und 2, S. 173.
Taf. V. — Kohlrausch, Fig. 1, S. 355; Fig. 2, S. 356; Fig. 3, — Kirchhoff, Fig. 4 und 5, S. 508. — VVallmark, Fig. 6, 8, S. 485; Fig. 9 und 10, S. 486; Fig. 11, 12 und 13, S. 487.

## Berichtigungen

zum Aufsatz von Clausius: Seite 294, Zeile 1 von unten ist zu lesen: 38 statt 36. — 312, Zeile 11 von unten ist zu lesen: Ueber statt Unter.

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXII.

I. Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die VVärme und den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten;

con Hermann Kopp.

mbees mid the endrolled this seed

## Einleitung.

1) Die Untersuchungen über die Abhängigkeit des specifischen Gewichts und des Siedepunkts von der chemischen Constitution haben seit einigen Jahren mehrere Naturforscher beschäftigt. Diese Untersuchungen richteten sich bald vorzüglich auf die bei flüssigen organischen Verbindungen statthabenden Regelmäßigkeiten; daß solche bei diesen Körpern stattfinden, zeigte ich zuerst vor sechs Jahren (diese Annal. Bd. 54, S. 207, Ann. der Chem. u. Pharmac. Bd. 41, S. 79 und 169), und seit dieser Zeit waren neben mir Mehrere bemüht, diese statthabenden Regelmäßigkeiten genauer zu erkennen und dafür allgemeinere Ausdrücke zu gewinnen.

Die Resultate, welche gefunden wurden, wichen bald sehr von einander ab. Die Ursachen davon waren verschiedener Art. Zum Theil waren es die abweichenden Ansichten in Beziehung auf die Art und Weise, wie aus den vorhandenen Beobachtungen allgemeinere Resultate abzuleiten seyen; zum Theil die verschiedenen Ansichten über die Genauigkeit oder die Fehlergränze der vorhandenen und benutzten Beobachtungen; zum Theil endlich die mangelhaften Kenntnisse über Gegenstände, welche für solche Untersuchungen nothwendige Elemente bilden.

Bei den Untersuchungen über das specifische Volum flüssiger organischer Verbindungen, eine mit der Temperatur sich ändernde Eigenschaft, vermisste man vorzüglich die Kenntniss, um wieviel bei den verschiedenen Flüssigkeiten sich das Volum mit der Temperatur ändere. Ki war zu jener Zeit, wo ich diese Untersuchunge nur die Ausdehnung dreier hierhergehöriger Flüwelche in Beziehung auf ihre atomistische Constinau bekannt waren, untersucht: des Wassers nät Alkohols und des Aethers. Erst in neuerer Zeit die Ausdehnung mehrerer anderer Flüssigkeiten von ter atomistischer Constitution Beobachtungen vert worden; Pierre hat in den Annales de chimie et sique, November - und Decemberheft 1845 (III T. XV, p. 325), eine höchst schätzbare Arbeit Ausdehnung von zwölf Körpern (Wasser, Alkohogeist, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chlor-, Brom-täther, Brom- und Jodholzäther, Ameisenäther und Fäther) publicirt.

Ich selbst habe mich seit längerer Zeit mit Unte gen derselben Art beschäftigt; die Resultate, welch dieser Abhandlung mittheile, betreffen das specifi wicht, die Ausdehnung und den Siedepunkt von Substanzen. Abgesehen davon, dass diese Arbeit für sich einige noch nicht studirte Eigenschaften Verbindungen kennen lehrt, glaube ich, dass eine chung der von mir erhaltenen Resultate mit den dern Forschern gewonnenen einen richtigeren Be von giebt, innerhalb welcher Gränzen wir das sp Gewicht, den Siedepunkt und die Ausdehnung Körper kennen 1), und dass Einiges für die The

1) Ein richtiges Urtheil hierüber zu gewinnen, ist von größter keit. VVer den Arbeiten über die Abhängigkeit des specifisch und des Siedepunkts von der chemischen Constitution gefolgt wissen, welche Behauptungen über Fehlergränze der Beobach gestellt worden sind, und welche Entgegnungen meinen Ansich ser Beziehung zu Theil wurden. Ich habe mir viel Mühe gegrecht zu haben, d. h. ich habe gestrebt, für einige Körper das Gewicht und den Siedepunkt innerhalb engerer Fehlergränz zu lernen, als welche ich dem zeitweiligen Zustand unsers V gehörig betrachtete. Es ist mir nicht in dem Grade geglückt, wünschte. Es ist leicht, das specifische Gewicht einer Flüss

specifischen Volume und der Siedepunkte flüssiger Verbinlungen dadurch geboten wird. Der Zweck, in letzterer Beziehung, und namentlich was die specifischen Volume betrifft, zur besseren Erkenntnis beizutragen, leitete mich in der Wahl der Substanzen, mit welchen ich Versuche anstellte.

- 2) Die bisherigen Untersuchungen haben die genauere Kenntnifs des specifischen Volums für Körper der folgenden Art besonders wünschenswerth gemacht:
  - I. Körper, deren Zusammensetzung in der Art differirt

man so rein als möglich dargestellt hat, auf ein Tausendtheil, den Siedepunkt einer solchen Flüssigkeit, wenn er constant ist, auf 00,1, die Ausdehnung einer ebensolchen so genau zu bestimmen, dass die Unsicherheitsgränze nicht mehr als 0°,5 entspricht. Und dessungeschtet kennt man meistens für die Formel, für den Körper im gewissermaßen ideal reinen Zustand, das specifische Gewicht nicht bis auf ein Hunderttheil, den Siedepunkt und die Ausdehnung nicht bis auf ein Paar Grade genau. Das schließe ich daraus, weil Versuche Anderer, denen ich keinen Fehler nachweisen kann, unter sich und mit den meinigen, an denen ich mir alle Mühe gegeben und genügende Controlen angestellt habe, um so viel disseriren. Es ist nicht lange her, dass Einer meinte, der Siedepunkt der meisten, selbst sehr hoch siedenden Substanzen sey auf 2 bis 3º genau beobachtet, während fast alle (oder alle) früheren Angaben schon deshalb um mehr unsicher sind, weil die niedrigere Temperatur der Thermometerscale nicht berücksichtigt wurde (vgl. 27). Es ist nicht lange her, dass ein Anderer die Idee hatte, die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten specifischen Volumen in Temperaturdifferenzen auszudrücken, die Beobachtungen des spec. Gewichts und des Siedepunkts als sicher zu betrachten, und jene Disserenzen gleichsam als Fehler in der Bestimmung der Temperatur anzusehen, für welche das specifische Gewicht beobachtet wurde. Dabei ergeben sich erkleckliche Zahlen, denn die Variation eines specifischen Gewichts oder Volums um ein Hunderttheil entspricht einer gehörigen Anzahl Thermometergrade. Werden wohl noch lange derartige Ansichten über Fehlergränze der Beobachtungen, und wo die Fehler zu suchen sind, laut werden? VVerden Einige wohl noch lange die Unsicherheit einer Beobachtungsweise daran zu ermessen suchen, dass sie die Unsicherheiten der Beobachtungen sich auf kleine Differenzen concentriren lassen, z. B. die auf 1 Procent ungenauen Zahlen 100 und 90, und 99 und 91, von einander abziehen, als Reste, die gleich seyn sollten, 10 und 8 erhalten, und dann diese Unsicherheit, die sich bis auf 20 Procent erhebt, als allgemeinen Maassstab betrachten?

dass in dem Einen Sauerstoff an der Stelle von stoff in dem andern ist ').

Ich untersuchte Holzgeist ( $C_2H_4O_2$ ) und Amei ( $C_2H_2O_4$ ), Alkohol ( $C_4H_6O_2$ ) und Essigsäure ( $C_4$ Alkohol ( $C_4H_6O_2$ ) und Ameisenholzäther ( $C_4H_4O_2$ ) selalkohol ( $C_1O_4H_2O_2$ ) und Butterholzäther ( $C_1O_4$ Aether ( $2\times C_4H_5O=C_8H_{10}O_2$ ) und Essigäther ( $C_4$ Aether ( $2\times C_4H_5O=C_8H_{10}O_2$ ) und Buttersäure ( $C_4$ Aether ( $C_4O_4$ ) und Aldehyd ( $C_4O_4$ ).

II. Körper, deren Zusammensetzung um denselben plex elementarer Atome, oder ein Vielfaches desselben ferirt.

Ich untersuchte Holzgeist ( $C_2H_4O_2$ ), Alkohol ( $C_4H_4O_2$ ), Fuselalkohol ( $C_{10}H_4O_2$ 

Ameisensäure  $(C_2H_2O_4)$ , Essigsäure  $(C_4H_4O_4)$ , Esäure  $(C_8H_8O_4)$ , Ameisenholzäther  $(C_1H_4O_4)$ , Ameisen  $(C_6H_6O_4)$ , Essigholzäther  $(C_6H_6O_4)$ , Essigäther  $(C_8H_8O_4)$ , Essigholzäther  $(C_{10}H_{10}O_4)$ , Butteräther  $(C_{12}H_{12}O_4)$ , Aldehyd  $(2\times C_4I_8O_4)$ , Aceton  $(4\times C_3H_3O_8)$ , Aceton  $(4\times C_3H_3O_8)$ , Formeln gleichfalls um x(CH) verschieden sind.

Weingeist  $(C_4H_6O_2)$  und Aether  $(C_4H_5O)$ , Hol  $(2\times C_2H_4O_2=C_4H_8O_4)$  und Aether  $(C_4H_5O)$ , Alc  $(3\times C_4H_4O_2=C_{12}H_{12}O_6)$  und Benzol  $(C_{12}H_6)$ , ] äther  $(3\times C_8H_8O_4=C_{24}H_{24}O_{12})$  und Benzol  $(2\times C_2C_4H_{12})$ , Buttersäure  $(3\times C_8H_8O_4=C_{24}H_{24}O_{12})$  Benzol  $(2\times C_{12}H_6=C_{24}H_{12})$ , wo sich die Formeln Paares um x(HO) unterscheiden.

- III. Körper von gleicher procentischer Zusammense und verschiedenen Eigenschaften.
- a) Mit gleichem Atomgewicht und gleichem chemi Charakter: Essigholzäther und Ameisenäther (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>), teräther und Valerianholzäther (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>).
  - 1) Die hier gegebenen Formeln beziehen sich auf die Atomgewichte O: C=75, H=12,5, oder H=1, C=6, O=8. Die specifischen V gebe ich für beide aus diesen verschiedenen Annahmen folgenden gewichte der Verbindungen.

b) Mit gleichem Atomgewicht und verschiedenem chem. Charakter: Essigsäure und Ameisenholzäther  $(C_4 H_4 O_4)$ , Buttersäure und Essigäther  $(C_8 H_8 O_4)$ .

c) Mit verschiedenem Atomgewicht: Aceton (C<sub>3</sub> H<sub>3</sub> O) und Valerianholzäther oder Butteräther (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>), Aldehyd (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) und Essigäther oder Buttersäure (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).

Die genannten Körper lassen noch vielfache andere Vergleichungen zu (ich spreche hier zunächst in Beziehung auf das specifische Volum, denn nur für diese Eigenschaft kannman die Formel einer Verbindung nach Willkühr durch Multiplication abändern, nicht für den Siedepunkt, wo andere Betrachtungen leiten), auf die ich in einer andern Abhandlung zurückkommen werde. Ich bemerke hier nur noch, dass die von mir untersuchten Substanzen C, H und O in wechselndsten Verhältnissen enthalten; alle drei Bestandtheile finden sich in sehr verschiedener relativer Menge in den meisten der oben genannten, H und O in dem Wasser, C und H in dem Benzol.

Für alle diese Körper suchte ich das specifische Volum für vergleichbare Temperaturen zu bestimmen; die Spannkraft des Dampfs ist nur bei sehr wenigen untersucht, und ich ermittelte deshalb, welches specifische Volum jeder Substanz bei ihrem Siedepunkt 1) oder der Temperatur, wo die

1) Ich gebe das spec. Volum für die von mir beobachtete Siedepunktstemperatur nicht für eine irgendwie theoretisch berechnete. Obgleich mehrere Versuche die theoretischen Bestimmungen, welche ich früher für die Siedepunkte analoger Körper versuchte, hestätigen und die abweichenden Angaben Anderer widerlegen, und obgleich ich die früher von mir aufgestellten Siedepunktsregelmäßigkeiten im VVesentlichen noch für richtig halte, betrachte ich doch auch noch unser ganzes VVissen in dieser Beziehung als höchst mangelhaft und unvollständig. Ich halte es für wahrscheinlich, daß, Schröder's Ansicht gemäß, die Formeln der Körper für die Vergleichung der Siedepunkte so geschrieben werden müssen, daß sie eine Condensation auf vier Volume im Gaszustand ausdrücken, und daß der theoretische Ausdruck des Siedepunkts einer Verbindung Ca Hb Oc gegeben ist durch

S+ac+bh+co,

wo S eine Constante, e, h und a den erhöhenden oder erniedrigenden Einflus Eines Atoms C, H oder O bedeuten. Aber es scheint mir, dals S

Spannkraft des Dampfs 760 Mm. Quecksilberhold zukomme.

in verschiedenen Reihen von Verbindungen verschieden grwährend c, h und o immer dieselben Werthe besitzen. der Zutritt von CH zu einer Formel eine Siedpunktserhs 9°,5 hervor, bei Aethern, wie bei Säuren, nie bei Alkald den Säuren von der Form  $C_1H_2O_4$  ist S um etwa 82 den damit metameren Aetherarten, und in dem Alkohol eben so viel größer zu seyn, als in dem Aether. Werde kohol durch  $S_1$ , in dem Aether durch  $S_2$  bezeichnet, und punkte 78° und 35°, so scheint die Rechnung statthaft zu

$$S_1 + 4c + 6h + 2o = 78$$

$$\frac{4c + 4h}{S_1 + 2h + 2o = 40}$$

$$S_1 \text{ um 81 größer als } S_2.$$

$$S_2 + 8c + 10h + 2a$$

$$8c + 8h$$

$$S_2 + 2h + 2c$$

In dem Buttersäureäther (Siedepunkt 115° etwa) schei mal so groß zu seyn, als in dem Aceton (Siedepunkt 56' es für ersteres  $S_1$ , für letzteres  $S_2$ , so scheint die Rechnu seyn:

$$S_1 + 12c + 12h + 4c = 115$$
  
 $2S_2 + 12c + 12h + 4c = 112$ 

also  $S_1$  fast genau =  $2S_2$ .

Die verschiedenen Werthe von S scheinen nicht nur i dern auch zu denen der elementaren Atome in einfacher Aber ich halte es für nutzlos, solcher Vergle mehrere anzuführen, da es mir nicht gelang, die Werthe verschiedenen Reihen, eben so wie die von c, h und o, mit heit numerisch zu bestimmen. Die Combination von Bec Körpern aus derselben Reihe (z. B. an Aetherarten von der lässt die Aufgabe ungelöst; bei der Combination von Bec Körpern aus verschiedenen Reihen kommt man auch nich lösung des Problems, wenn man S bei diesen verschie verschieden setzt. Und es bei Körpern aus verschiedenen zu setzen, ist unzulässig, da man kein Merkmal dafür hat berechtigt sey. Ich will Nichts von den Resultaten mitt unter gewissen, aber ziemlich willkührlichen Hypothesen ü von S bei verschiedenen Körperklassen und über den h und o gefunden habe. Das vorstehende zeigt wohl, Vieles von dem ist, was in letzterer Zeit über die Si mässigkeiten publicirt wurde, und wie unsicher es ist, be zur Vergleichung ihrer Siedepunkte zusammenzustellen, punktsdisserenz unbedingt als der Zusammensetzungsdisseren Auch wenn einige solcher Vergleichunge zu betrachten. mende Zahlen ergeben, beweist dieses doch nicht, daß

Ich habe zuerst über die Methoden Rechenschaft zu geben, nach welchen ich bei der Untersuchung verfuhr, und will dann die Resultate in folgender Ordnung durchgehen:
Wasser, Holzgeist, Alkohol, Fuselalkohol, Aether, Aldehyd, Aceton, Benzol, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Ameisenholzäther, Ameisenäther, Essigholzäther, Essigäther, Butterholzäther, Butteräther, Valerianholzäther.

Hinsichtlich der Bestimmung der Ausdehnung kommt die Construction der angewandten Thermometer und der Instrumente zur Messung der Volumsveränderungen, die Art, die Beobachtungen anzustellen, und die Art, sie zu berechnen, in Betracht.

#### Construction der Thermometer.

3) Unter einer sehr beträchtlichen Anzahl von Röhren fand ich bei sorgfältiger Kalibrirung nur sehr wenige genügend große Stücke, die sich bei genauer Untersuchung als gleich weit erwiesen. Die in dem Nachfolgenden mit 2, 3, 6, 7, 8 und 9 bezeichneten Thermometer haben Röhren, deren Kaliber bei der Prüfung sowohl mit langen als mit kurzen Quecksilberfäden als gleich weit erkannt wurde. Ich mußte solche Röhren aufsuchen, weil ich bei der Verfertigung der Thermometer die Methode nicht befolgen konnte, aus einer ungleich weiten Röhre ein genaues Thermometer zu machen; nämlich einen kleinen Quecksilberfaden in der Röhre so fortzuschieben, daß sein eines Ende immer an die Stelle kommt, wo sich vorher das andere befand, die Standpunkte der Enden des Fadens zu bezeichnen, und die Zwischenräume in gleichviel Theile zu theilen. Es fehlte mir

druck für den Einflus gefunden habe, der den elementaren Atomen angehört, um welche die Zusammensetzung differirt, denn auch Vergleichungen aus zwei Körpergruppen, in denen S verschieden ist, kömnen übereinstimmende Resultate geben. Umgekehrt darf man aber auch bis jetzt nicht daraus, dass bei Vergleichungen mitunter für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz eine verschiedene Siedpunktsdifferenz gefunden wird, schließen, dasselbe elementare Atom, oder derselbe Complex von elementaren Atomen, könne einen verschiedenen Einflus auf den Siedepunkt ausüben.

an der dazu nöthigen Theilmaschine (die mir eine N tung, ein genau getheiltes Millimetermaass genau übe zu können, hier nicht ersetzen konnte), und ausserdem ich auch kein Mittel, einem Quecksilbersaden in eine engen Glasröhre eine so sanste Bewegung mitzutheile sie zur scharsen Einstellung, die hier unerlässlich ist, dert wird.

Aus diesen Röhren construirte ich die Thermomet aller Sorgfalt; ich versah sie mit kugelförmigen Behi weil das Anblasen von cylinderförmigen (aus der i der Röhre selbst) nicht gut gelang, wenigstens nich dafs das Glas der Behälter sehr dünn geworden wäre ich doch zur Erzielung möglichster Empfindlichkeit wünd Cylinderförmige Behälter (von einer andern Glasröhre die Thermometerröhren anzulöthen, ist bekanntlich für Anfertigung feiner und unveränderlicher Instrumente weniger rathsam, als das Anblasen des Behälters aus Masse der Röhre selbst.

Es kommt bei solchen Untersuchungen viel darau Thermometer mit möglichst unveränderlichem Nullpunk haben, oder wenigstens solche, wo der Nullpunkt sich : 'während der Dauer Eines Versuchs ändert. diess dadurch, dass ich jedes meiner Thermometer vor Bestimmung der Fundamentalpunkte in einem Gefäss mit so stark als es anging, erhitzte, und dann langsam erki liefs, welche Operation ich mit jedem Instrument mehr 50 Mal wiederholte. Die so erhaltenen Instrumente ten mir niemals eine plötzliche Aenderung des Nullpu nach vorausgegangener (mitunter bis gegen 160° steigen Erhitzung; wohl aber zeigten mehrere eine langsame, einigen Monaten aufhörende Erhöhung des Nullpunkts, sie so vielfach beobachtet worden ist. Eine solche F hung trat bei den Thermometern 2, 6, 7 und 8 ein, sie trug im Maximum 0°,2; nach sechs Monaten nach der fertigung der Instrumente war eine Veränderung des I punkts nicht mehr wahrzunehmen. Die Thermometer 3 9 zeigten von Anfang an einen unveränderlichen Nullpi

Der Siedepunkt war im Dampf genommen (welcher das Thermometer, so weit das Quecksilber in der Röhre stand, umgab), und nach Regnault's Bestimmungen für den Siedepunkt des Wassers bei verschiedenen Barometerständen corrigirt worden.

Diese Thermometer waren mit willkührlicher (Millimeter-) Theilung auf der Röhre versehen; die Tabellen, welche zur Reduction der Angaben jedes Thermometers auf 100theilige Grade dienten, wurden umgerechnet, so wie eine merkbare Veränderung in den Fundamentalpunkten eintrat.

— Diese Instrumente zeigten sich, was Empfindlichkeit und Uebereinstimmung betrifft, sehr genügend; der Durchmesser ihrer kugelförmigen Behälter war 10 bis 12 Mm.; 1° hatte an ihren Scalen eine Länge von 1,8 bis 2,3 Mm. Bei sehr zahlreichen Vergleichungen der Thermometer untereinander fand ich niemals eine Differenz ihrer Angaben, welche 0°,2 überstiegen hätte.

# Construction der Dilatometer.

reshor picked you dedmain hour piloulle does allow much

4) Zur Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten wählte ich die für diesen Zweck gebräuchlichste Methode, thermometerartige Apparate zu construiren, das Verhältnifs des Volums der Kugel derselben bis zum Nullpunkt der Scale zu dem Volum der Einheit der Scalentheilung zu ermitteln, und in einem solchen Apparat die Aenderung des Volums einer bestimmten Menge Flüssigkeit mit der Aenderung der Temperatur direct zu bestimmen. — Ich will diese thermometerartigen, zur Messung der Ausdehnung von Flüssigkeiten dienenden Apparate als Dilatometer benennen, da ich in dem Folgenden eine solche besondere Benennung nöthig habe; das neue Wort ist zwar tadelhaft gebildet, aber doch wenigstens leicht verständlich.

Ich wollte den zu construirenden Dilatometern ungefähr gleiche Dimensionen wie den Thermometern geben, was die Größe der Behälter betrifft; da die zu untersuchenden Flüssigkeiten sich alle viel stärker ausdehnen, als das Quecksilber, so musste ich die Röhren zu den Dilatometern wi nehmen, als zu den Thermometern.

Wie oben angegeben, hatte ich bei dem Durchkalt ren sehr enger Röhren mehrere zur Construction von TI mometern hinreichend lange Stücke von gleicher Weitefunden; aber so groß auch die Anzahl von weiteren TI mometerröhren war, die ich prüfte, so fand ich doch sein einziges Stück von gleichem Kaliber und hinreichen (27 Cm.) Länge, um daraus ein Dilatometer verfertigen können. Ich construirte daraus das im Folgenden als D tometer F bezeichnete Instrument. Es war mir indeß dar zu thun, mehrere solcher Apparate anwenden zu könn und ich mußte deshalb versuchen, Röhren von ungleich Weite anzuwenden. Folgende Methode gab mir sehr nügende Resultate.

- 5) Unter einem großen Vorrath von Thermometerri ren findet man bedeutend mehr ziemlich lange Röhrenstück deren Weite sich allmälig und ziemlich regelmässig ände als solche, die durchweg gleich weit sind. Ich suche ersteren auf, indem ich bei dem Kalibriren mit einem et 30 Mm. langen Quecksilberfaden diesen für jede neue Me sung um immer gleichviel weiter gleiten lasse, also sein 1 nes Ende successive auf 10, 50, 90, 130 Mm. u. s. f. v. dem Einen Ende der Röhre bringe '), und die ersten un zweiten Differenzen unter den gemessenen Längen d Ouecksilberfadens nehme. Ich verwerfe die Röhren, wi che sich sprungweise ungleich weit zeigen, oder wo d zweiten Differenzen solcher Messungen noch keine Uebe einstimmung erkennen lassen; auf diejenigen hinreicher langen Röhrenstücke, wo diess im Gegentheil der Fall is trage ich eine willkührliche Scale mit Genauigkeit auf. Ich bringe nun wiederum einen Quecksilberfaden von der al gegebenen Länge hinein, lasse diesen allmälig durch d
  - Das Einstellen braucht nur approximativ zu seyn; so schwer ich es fan in einer engen Glasröhre das Ende eines Quecksilbersadens auf einen se nen Strich scharf einzustellen, so leicht ist es, die Einstellung bis auf oder <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Millimeter genau vorzunchmen.

ganze Theilung hindurchgleiten, und notire die Stellen, welche seine Enden bei den Messungen auf der Scale einnehmen. Ich betrachte die bei jeder Messung gefundene Länge des Quecksilberfadens, als der Weite der Röhre, an dem Orte, der zwischen den Endpunkten des Quecksilberfadens liegt, umgekehrt proportional, suche aus den angestellten Messungen das Gesetz der Veränderung der Weite unter der Voraussetzung, dass es durch eine Reihe höherer Ordnung ausgedrückt werden könne, bestimme für diese Reihe, die Weite oder den Inhalt des ersten Scalentheils als Einheit genommen, das summatorische Glied, und kann so berechnen wie viel Cubikeinheiten die Röhre von 0 bis x der Theilung fasst, den Inhalt des Röhrenstücks 0 bis 1 der Theilung als Cubikeinheit genommen. Man hat zwar häufig hier vergebliche Arbeit, und eine unbrauchbare Glasröhre, wenn nämlich die berechnete Reihe höherer Ordnung die Messungen nicht genau wiedergiebt, oder wenn die letzte Controle, die ich nie versäumte, nicht übereinstimmende Resultate giebt. Diese letzte Controle besteht darin, einen längeren Quecksilberfaden in die Röhre zu bringen, und die Standpunkte seiner Enden aufzuzeichnen. Diese unmittelbaren Aufzeichnungen ergeben die Länge des Quecksilberfadens verschieden, aber wenn sie nach der berechneten Summationsformel reducirt worden sind, so müssen sie alle diese Länge gleich ergeben, falls die Röhre und die für sie gefundene Correction brauchbar sind.

6) Ich habe auf diese Weise brauchbare Röhren zu fünf Instrumenten erhalten, welche in dem Folgenden als Dilatometer A, B, C, D und E bezeichnet sind. Alle mit diesen Apparaten genommenen Volumsbestimmungen mußten nach der für jeden gültigen Reductionsformel corrigirt werden, was in der Art leicht geschieht, daß man für jedes Instrument eine besondere ausführliche Reductionstabelle entwirft.

Da auf der Genauigkeit der angewandten Dilatometer die Zuverlässigkeit der ganzen Ausdehnungsuntersuchung beruht, und die angewandte Reductionsmethode einer mehrfachen Anwendung (z. B. für Construction von Thetern) fähig erscheint, so will ich hier die genaueren mittheilen, wie sich die Reduction für die Röhre det tometers D, eines Instruments von mittlerer Güte, (Die Messungen sind in der Art angestellt, dass die theile von Millimetern unter der Lupe geschätzt wur

	Derselbe Quecksilber-	Hier	aus	1
No.	faden stand zwischen	<b>S</b> .	L.	L berechne
1	0,2 und 33,0	16,60	32,8	32,74
2	27,1 - 60,0	43,55	32,9	32,86
3	50,4 - 83,3	66,85	32,9	32,98
4	69,8 - 102,9	86,35	33,1	33,10
5	91,0 - 124,2	107,60	33,2	33,26
6	115,0 - 148,5	131,75	33,5	33,45
7	148,0 - 181,8	164,90	33,8	33,74
8	179,6 - 213,7	196,65	34,1	34,07
9	208,9 - 253,3	231,10	34,4	34,48

Man kann die verschiedenen Längen des Quecks fadens als dem mittleren Ort des Standes desselben hörig betrachten, nach der ersten Beobachtung z. I Länge 32,8 als angehörig der Stelle 16,60 der Scale. ] man L die Länge des Quecksilberfadens an der Ste der Scale, so ist die Weite der Röhre an dieser Stelle portionirt  $\frac{1}{L}$ , oder, um Brüche zu vermeiden,  $\frac{100}{L}$ . 1 man alle obigen Beobachtungen in die Form x+Sy- $-\frac{100}{L}$  = 0, nimmt man (zur Verminderung der Bec tungsfehler) die Summen der Gleichungen aus Beobac 1, 2 und 3, aus 4, 5 und 6, aus 7, 8 und 9 als Beding gleichungen, so findet man x=3,058903; y=-0,0002z = -0.0000017034. Sucht man mittelst dieser Wertl den beobachteten S zugehörigen L, so findet man wie sie oben als berechnete den beobachteten zur Ve chung beigesetzt sind; sie stimmen mit diesen sehr geni überein.

Die Aenderung der Weite der Röhre wird also sehr genau ausgedrückt durch die Formel

 $W=3,058903-0,000296048-0,00000170348^2$ 

welche die Weite der Röhre an irgend einer Stelle S der Scale angiebt, bezogen auf die Weite der Röhre bei dem Nullpunkt der Scale =3,058903.

Setzt man die Weite der Röhre bei dem letzteren Punkt = 1, so geht die vorhergehende Formel über in W=1-0,0000967788-0,0000005568582.

Hieraus ergiebt sich die Summationsformel: V=1,000048296191 S - 0,000048110574 S<sup>2</sup> - 0,000000185617 S<sup>3</sup>, welche angiebt, wie viel Volumeinheiten die Röhre von 0 bis zu S der Scale fafst, den Inhalt von 0 bis 1 der Scale

als Volumeinheit betrachtet.

Zur Controle wurde nun der Stand eines längeren Quecksilberfadens an verschiedenen Stellen der Röhre beobachtet, und die Beobachtungen nach vorstehender Formel reducirt. Der Faden stand zwischen

(beobachtet) 0,3 und 85,0 ; 85,1 und 171,2 ; 164,9 und 253,0 (reducirt) 0,30 - 84,54 ; 84,64 - 168,89 ; 162,77 - 246,92 (Differenz) 84,24 84,25 84,15.

Diese Differenzen sind so nahe gleich, dass die Röhre gewiss als brauchbar und die gefundene Formel als eine solche betrachtet werden kann, welche die Angaben der uncylindrischen Röhre richtig auf die einer cylindrischen reducirt.

7) An die Dilatometer wurden nun Kugeln angeblasen, und diese in derselben Weise oft erhitzt und wieder abkühlen lassen, wie dieses oben (3) bezüglich der Thermometer angegeben wurde. Dann war für jedes Instrument der Inhalt der Kugel und der Röhre bis zu dem Nullpunkt der Scale im Verhältnifs zu dem Inhalt Eines reducirten Scalentheils (den Inhalt der Röhre von 0 bis 1 der Scale) zu bestimmen.

Zu dem Ende wurden die Instrumente gewogen und mit Quecksilber gut ausgekocht und gefüllt. Es wurde das Gewicht des Quecksilbers bestimmt, welches jedes Instrument .

÷

¥.

bis zu verschiedenen Stellen der Scalen anfüllte. Ablesen, bis zu welcher Stelle der Scale das Q stand, tauchte das Dilatometer in ein großes ( Wasser von constanter Temperatur. Die Besti fing ich immer damit an, dass das Instrument bi an den oberen Punkt der Scale gefüllt war; da (mittelst eines feinen Stahldrahts) etwas Quecksi ausgenommen und wieder gewogen, und diess w Ebenso wurden mehrere Bestimmungen dafür gem das Quecksilber das Dilatometer bis nahe zu de sten Punkt der Scale anfüllte, und einige Contro tungen für Anfüllung bis etwa zur Mitte der Sc der Quantität Quecksilber, welche das Dilatometer zu dem untersten Punkt der Scale erfüllte, wu noch bestimmt, welche Veränderung im Stand de silbers einer gewissen Veränderung in der Temper spräche, um eine Correction für die Ablesungen zu können, falls das Wasser, worin ein Dilator dem Ablesen eingetaucht war, während der Dauer suche für Ein Instrument seine Temperatur änder Correction war nur selten nöthig und dann höc trächtlich.

Die Wägungen wurden auf einer Wage von S ger in Gießen ausgeführt, welche bei 100 Grm. auf jeder Schale 0,1 Milligramm noch sehr deutlich die Gewichte waren neuerdings revidirt und richt den worden.

8) Folgende Bestimmungen, für das Dilatomet macht, gestatten ein Urtheil über die Genauigke Versuche. Die angegebenen Gewichte des Que sind auf den luftleeren Raum reducirt; die Redu Ablesungen auf der Scale ist nach dem oben (6 theilten ausgeführt; die Temperatur des Wasserschem sich das Dilatometer behufs der Ablesunger

No.	No. Das Instrument war mit Quecksilber gefüllt bis		Gewicht des Quecksilbe	
	abgelesen.	reducirt.	beobachtet.	berechnet.
1 2 3 4 5 6 7 8	245,5 242,9 241,4 137,1 134,8 27,1 19,8 18,3	239,87 237,41 236,03 135,74 133,50 27,06 19,78 18,28	17,6976 17,6886 17,6838 17,3230 17,3144 16,9333 16,9067 16,9017	17,6975 17,6887 17,6837 17,3235 17,3154 16,9331 16,9070 16,9016

Setzt man den Inhalt des Instruments bis zu dem Nullpunkt der Scale (bezogen auf den Inhalt Eines reducirten Scalentheils) =K, die Zahl der reducirten Scalentheile, die bei einer Beobachtung mit Quecksilber gefüllt waren, =S, und das dafür beobachtete Gewicht des Quecksilbers =Q, so gilt die Gleichung (K+S)x=Q, wo K und x unbekannte Größen sind (x) das Gewicht Quecksilber, welches Einen reducirten Scalentheil erfüllt). Diese Gleichung wird bequemer für die Rechnung, wenn man  $\frac{1}{x}=y$  setzt, zu

$$K+S-Qy=0.$$

Nimmt man aus den drei ersten und aus den drei letzten der angeführten Beobachtungen die arithmetischen Mittel, so erhält man als Bedingungsgleichungen:

K+237.77-176900y=0 und K+21.71-16.9139y=0. und hieraus:

K=4686,98; y=278,392; also x=0,00359206.

Berechnet man mit diesen Größen für jedes beobachtete S das zugehörige Q, so findet man die in der vorhergehenden Tabelle als berechnete Quecksilbergewichte angegebenen, mit den Beobachtungen sehr genau übereinstimmenden Größen.

In gleicher Weise, und durch eben so viele Wägungen, wurden diese Bestimmungen für jedes der andern Dilatometer ermittelt.

9) Für jedes dieser Dilatometer war nun noch die Größe

der Glasausdehnung zu ermitteln; diese direct zu bestiist wegen der Verschiedenheit derselben nothwendig.

Ich habe diese Bestimmungen auf die gebräuchliche 1 gemacht, die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers i sen Glasgefäsen mit der als genau bekannt vorausgese wahren zu vergleichen, und aus der Differenz auf die dehnung des Glases zu schließen. Diese Methode emp sich durch leichte Ausführbarkeit, aber sie hat den I theil, dass sich die ganze Unsicherheit in der Beobach der scheinbaren Ausdehnung auf eine weit kleinere (n bis + so grosse) Grösse wirst; die Bestimmung der sch baren Ausdehnung lässt zudem in gleicher Weise die sicherheit in den unmittelbaren Beobachtungen sich auf kleinere Größe concentriren. Hat man z. B. die schein ren Volume des Quecksilbers bei 0° und bei 100° nur ein Zehntausendtheil unsicher bestimmt, so ergiebt sich ihnen die scheinbare Ausdehnung um etwa ein Hundertal Ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilh um ein Hunderttheil unsicher bestimmt, so ergiebt sich dar die Glasausdehnung um 6 bis 7 Hunderttheile unsicher.

In der Zeit, wo ich die Bestimmung der Glasausdehm zu machen hatte, konnte ich mir Eis oder Schnee nicht v schaffen. Meine Beobachtungen gaben deshalb nicht mittelbar das scheinbare Volum des Quecksilbers in  $\mathfrak{C}$  (wie Thermometer gefüllten) Dilatometern bei  $\mathfrak{O}^{\circ}$  und  $\mathfrak{O}^{\circ}$ , sondern bei  $\mathfrak{I}\mathfrak{G}^{\circ}$  bis  $\mathfrak{I}\mathfrak{G}^{\circ}$  als unterer, und bei  $\mathfrak{C}^{\circ}$  Wärme des Dampfs von siedendem Wasser als oberer Teperatur. Aus diesen Beobachtungen wurde berechnet, w ches Volum das Quecksilber in jedem Dilatometer bei  $\mathfrak{O}^{\circ}$  ubei  $\mathfrak{I}\mathfrak{O}^{\circ}$  erfüllt hätte. Ist das erstere  $\mathfrak{C}$ , das letzte  $\mathfrak{C}^{\circ}$ ,  $\mathfrak{D}$  die wahre Ausdehnung des Quecksilbers zwisch  $\mathfrak{O}^{\circ}$  und  $\mathfrak{I}\mathfrak{O}^{\circ}$  (0,018018 nach Dulong und Petit),  $\mathfrak{D}^{\circ}$  scheinbare, und K die cubische Ausdehnung des Glases dieses Temperaturintervall, so ist bekanntlich  $\mathfrak{D}=\frac{V_1}{V}$ 

und  $K = \frac{V}{V}(D - \Delta)$ . Nach dieser Formel sind die im F

genden angegebenen Werthe für die cubische (und daraus für die lineare) Glasausdehnung berechnet. (Das Resultat ergiebt sich etwas verschieden, je nach der Differenz der Temperaturen, für welche V und  $V_1$  gelten; ich habe hier, wie es meistens geschehen ist, die für das Temperaturintervall 0 bis  $100^\circ$  gültigen Werthe von V und  $V_1$  in Rechnung gebracht.)

10) Das Dilatometer B ist aus weißem französischen Glase verfertigt, die andern aus hartem, in's Grünliche spielenden deutschen Glase, und zwar die letztern alle aus Röhren von derselben Sendung, und also muthmaßlich von derselben Schmelzung. — Die Kugeln der Dilatometer B und E zerbrachen, als ich diese Instrumente zum ersten Male fertig gemacht und ihre Glasausdehnung bestimmt hatte (die hier erhaltenen Resultate sind unter  $B_1$  und  $E_1$  angeführt); ich versah sie mit neuen Kugeln, bestimmte wiederum ihre Volumverhältnisse wie oben (7 und 8) angegeben, und auch noch einmal die Glasausdehnung; diese zweiten Bestimmungen, welche unten für  $B_2$  und  $E_2$  angeführt werden, sind die, nach welchen in dem Folgenden bei Benutzung dieser Dilatometer gerechnet wurde.

Dilato-	Beobachtet:		
meter.	Volum des Quecksilbers.		
B <sub>1</sub> B <sub>2</sub> A C D E <sub>1</sub> E <sub>2</sub> F	4180,54 bei 17°,20 3588,50 - 17 ,89 6208,95 - 17 ,48 3931,03 - 16 ,19 4703,09 - 17 ,17 3308,91 - 17 ,08 4709,70 - 17 ,91 3727,07 - 16 ,99	4233,21 bei 99 3633,64 - 99 6287,95 - 99 3981,58 - 99 4763,46 - 99 3351,24 - 99 4769,80 - 99 3774,76 - 99	

Unter den Dilatometern aus derselben Art von (zeigen C und D den größten Unterschied in der Glas dehnung; er beläuft sich auf  $_{T_0}$  des ganzen Werths. sich der Unterschied in den Bestimmungen der Ausdehn des Glases derselben Röhre ( $B_1$  und  $B_2$ ,  $E_1$  und  $E_2$ ) i bis auf  $_{T_0}$ , resp.  $_{T_0}$ , beläuft, so wird es sehr wahrsche lich, daß die Ausdehnung jener verschiedenen Glasröhn von derselben Sendung wirklich verschieden ist. — Pier (Ann. de chim. et de phys. III<sup>me</sup> Serie, T. XV, p. 335) fan daß Glasröhren aus derselben Schmelzung einen bis auf des ganzen Werths sich belaufenden Unterschied in der Au dehnung zeigen können.

11) Das Quecksilber, dessen scheinbare Ausdehnung i diesen Versuchen bestimmt wurde, hatte ich durch anhatendes Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, und dan durch Schütteln mit Wasser, bis das Ablaufende nicht meh auf Barytlösung reagirte, gereinigt. Ich habe später das specifische Gewicht desselben bestimmt. Eine Glaskugel mis sehr enger Röhre faste, in schmelzendem Schnee und bis einen an der Röhre befindlichen Strich gefüllt, 4,3373 Wasser und 58,9703 Quecksilber (die Gewichte sind auf den luftleeren Raum reducirt). Hieraus ergiebt sich das spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0° gegen das des Wassers bei 0° zu 13,596, und das des Quecksilbers bei 0° gegen das des Wassers bei 4° zu 13,595. Regnault (Ann. de chim. et de phys. III<sup>me</sup> Serie, T. XIV, p. 236) fand für das letztere 13,596.

	Berechnet	brune brib	distribution.	hoopballet through
Volum des Quecksil- bers bei		Scheinbare Ausdehn, d. Ouecksilb.	Glasausdehm	ung 0—100°.
0°,	100°.	0-100°.	cubische.	lineare.
4169,496	4233,704	0.0153995	0,0025788	0,0008596
3578,624	3633,828	0.0154260	0,0025526	0,0008509
6192,058	6288,694	0,0156064	0,0023746	0,0007915
3921,170	3982,073	0,0155318	0,0024482	0,0008161
4690,458	4764,026	0.0156846	0,0022974	0,0007658
3300,109	3351,637	0,0156140	0,0023670	0,0007890
4696,533	4770,050	0,0156535	0,0023281	0,0007760
3717,218	3775,207	0,0156001	0,0023807	0,0007936
Slamillen	titl des	(Hipsich	Shired	magel sam Rocher

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch die Ausdehnung des (weißen französischen) Glases bestimmt, aus welchem die hier gebrauchte Glaskugel geblasen war. Wie angegeben, faßte dieselbe bis zum Strich bei 0° 58,9703 Grm. Quecksilber. In dem Dampf von Wasser, welches bei (auf 0° reduc.)  $742^{\text{mm}}$ ,0 Barometerstand kochte, also bei 99°,3, faßte sie bis zum Strich 58,0806 Grm. Heißt die wahre Ausdehnung des Quecksilbers D, P das Gewicht bei 0°,  $P_1$  das Gewicht bei der höheren Temperatur, K die cubische Ausdehnung des Glases für dieses Temperaturintervall, so findet man aus der Formel  $D = \frac{P-P_1}{P_1} + \frac{P}{P_1}K$  die cubische Glasausdehnung für 0 bis 99°,3 zu 0,0025352, oder für 0 bis 100° die cubische zu 0,0025531, und die lineare zu 0,0008510.

# Anstellung der Ausdehnungsversuche.

12) Die Dilatometer wurden mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, so dass diese bei der niedrigsten Temperatur, für welche noch eine Bestimmung gemacht werden sollte, bis nahe an dem untersten Punkt der Scale stand. Um die Dilatometer bequem und ohne Verunreinigung der Flüssigkeit füllen zu können, bog ich die Röhren derselben etwa 2 Cm. von dem oberen Ende unter einem etwas spitzen Winkel um; mit diesem umgebogenen Ende tauchte das Dilatometer (Fig. 1, Tas. I) in ein Gefäs, welches die einzu-

füllende Flüssigkeit enthielt, und wurde so auf bel Art, durch Erwärmen, Abkühlenlassen, Siedenlasse eingetretenen Flüssigkeit und nochmaliges Abkühlenlischnell fast ganz gefüllt. Die kleine Luftblase, die diesen Operationen sich meist noch in der Kugel z entfernte ich, indem ich das Dilatometer aufrecht stellte Luftblase durch Erwärmung der Kugel in die Röhre t dann das umgebogene Ende des Dilatometers unter fortrender Erwärmung der Kugel wieder in das Gefäs mit I sigkeit tauchte, und nun wiederum die Flüssigkeit in Kugel zum Kochen brachte. (Hinsichtlich des Einfülsolcher Flüssigkeiten, die besonders schwer luftfrei zu halten sind, z. B. des Wassers, vergl. bei den speciel Angaben darüber.)

Nach der Füllung und eingetretener Abkühlung wurwas sich etwa zu viel von Flüssigkeit in dem Instrume befand, durch Erwärmung ausgetrieben, und nachber d Theil der Röhre, welcher bei niedrigerer Temperatur nic mit Flüssigkeit gefüllt war, wiederholt und stark über Ko len erhitzt. Letzteres geschah, um die an den inneren Wat dungen der Röhre anhängende Flüssigkeit zu entfernen. Ma hat gegen die hier angewandte (thermometrische) Methode die Ausdehnung zu bestimmen, eingewandt, es lasse sich nicht vermeiden, dass Flüssigkeit an den Wandungen der Röhre adhärire. Bei Versuchen, die bei sinkender Temperatur angestellt werden, müsse diess jedenfalls von Einfluss seyn, und bei Versuchen, die bei steigender Temperatur angestellt werden, in dem Falle, dass vorher schon die Wandungen der Röhre benetzt waren (man kann glauben. die Ausdehnung müsse zu groß gefunden werden, indem z. B. zu der Flüssigkeit, die durch Ausdehnung obere Räume der Dilatometerröhre erfüllt, noch die komme, welche schon durch Adhäsion sich in diesen Räumen befand). Directe Versuche haben mir gezeigt, dass diese Fehlerquelle von nur höchst unbedeutendem Einflus ist. Mit Dilatometern. deren Röhren Wandungen von verschieden großer Oberfläche hatten (wo der innere Querschnitt der einen oval.

der der andern kreisrund war), erhielt ich übereinstimmende Resultate. Ich stellte noch Versuche in folgender Art an: Ein Dilatometer war mit Flüssigkeit gefüllt, und der leere Theil der Röhre durch öfteres und starkes Erhitzen gut getrocknet; ich liefs dann die Flüssigkeit durch Erwärmung bis nahe an das obere Ende des Dilatometers steigen, und fand, dass sie nach dem Erkalten in dem Dilatometer fast genau eben so viel Raum einnahm, als vorher bei derselben Temperatur. An dem Dilatometer C beobachtete ich z. B., dass Fuselalkohol das Instrument für 18°,84 bis 10,0, für 16°,43 bis 2,1 der Scale anfüllte; hiernach hatte es dasselbe für 16°,16 bis 1,21, für 16°,38 bis 1,94 erfüllt. Ich beobachtete weiter, nachdem das Instrument erwärmt worden war, die Flüssigkeit die Wandungen eines 237 Mm. langen Röhrenstücks erfüllt hatte, und Alles wieder abgekühlt war, den Stand 0,9 für 16",16, 1,9 für 16",38; die Abweichung dieser Zahlen von den im Vorhergehenden bestimmten entspricht nur 0°,09, resp. 0°,01 Temperaturdifferenz zwischen dem Dilatometer und dem angewandten Thermometer. - An demselben Dilatometer beobachtete ich, dass Buttersäure für 17°,67 bis 8,1, für 15°,88 bis 1,2 der Scale stand; also für 16°,69 bis 4,33. Nachdem die Flüssigkeit ein 225 Mm. langes Stück der Dilatometerröhre benetzt hatte, fand ich sie für 16°,69 bis 4,0 der Scale; die Abweichung entspricht 00,09 Temperaturdifferenz des Dilatometers und des Thermometers. - Bei meinen Ausdehnungsversuchen konnte übrigens diese Fehlerquelle nie von solchem Einfluss seyn, wie in den angegebenen Fällen, weil die Röhren der Dilatometer stets sorgfältig getrocknet waren, und während Einer Versuchsreihe im Allgemeinen die Temperatur immer stieg; bei den Beobachtungen, wo die Temperatur vorher etwas gesunken war, betrug diese Erniedrigung immer nur wenige Grade, und das Röhrenstück, welches leer und an den Wandungen benetzt war, hatte also da immer eine verhältnifsmäßig unbeträchtliche Länge.

13) Während der Versuche, und in den Zwischenräumen, wo die Dilatometer leer waren, war ihr offenes Ende durch ein röhrenförmiges Hütchen von Caoutchouse an die Dilatometerröhre eng anschloss, verwahrts alle hier untersuchten Flüssigkeiten unzersetzt flüch konnte das Reinigen der damit angefüllt gewesenen meter durch öfteres Erhitzen und Abkühlenlassen gen die Dilatometer wurden zu dem Ende in einen Kas Messingblech gelegt, und dieser ost wiederholt auf erhitzt und erkalten gelassen. Keine der untersucht sigkeiten hinterliess hierbei einen sichtbaren Rück den Dilatometerkugeln, außer die (übrigens zuletz suchte) Buttersäure; bei dem Reinigen der damit gewesenen Dilatometer blieb in den Kugeln ein schwacher, ringförmiger, kohliger Rückstand, welche rauchende Salpetersäure weggeschafft werden kon Vor der Füllung eines jeden Dilatometers wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit sorgfältig auss

14) Bei der Construction des Apparats, mittels ein Dilatometer und ein Thermometer auf gleiche ratur zu bringen waren, musste ich mich von Rüc auf beschränkte Localität und den Umstand, dass ic experimentirte, leiten lassen. Bei den Beobachtur 0° steckten die Dilatometer in schmelzendem Schn zerstossenem Eis (wobei stets auch die Lage des Nu der angewandten Thermometer controlirt wurden). Beobachtungen von 0 bis 30° etwa tauchten die Inst mit den Kugeln in dieselbe horizontale Schicht eine umgerührten großen Quantität Wasser, dessen Ten bei wenig davon verschiedener Luftwärme sich hinl Zeit hindurch constant erhielt, um sichere Beobac machen zu lassen. Für die Bestimmungen bei höher peraturen diente der Fig. 2, Taf. I, abgebildete App ein nahe cylindrisches Becherglas (von 7 Cm. Durc

von Korkholz verschlossen. In dieser befand sich eine rectanguläre (durch einige passende Korkstücke verschliefsbare) Oeffnung, durch welche die Kugeln des Dilatometers und des Thermometers in das Oel gesenkt werden konnten; diese Instrumente selbst waren verschiebbar an ein Stativ befestigt, indem ihre Röhren mittelst einiger Korkstücke zwischen horizontal herausragende Drähte geklemmt waren. Das größere Becherglas stand auf einem Blech mit drei Füßen, unter welchem eine Lampe Platz hatte. Die Kugeln des Dilatometers und des Thermometers wurden dicht nebeneinander in die Mitte des mit Oel gefüllten inneren Gefäßes, symmetrisch gegen die Wandungen desselben und in Eine horizontale Ebene gestellt. Ueber der Korkscheibe lagen mehrere Schirme von dickem Papier, welche die Luft um die Scalen des Thermometers und des Dilatometers vor zu starkem Einfluss der Lampe und der erhitzten Gefäße schützten; ein Thermometer, welches sich mit seiner Kugel zwischen diesen Scalen befand und auf und ab verschoben werden konnte, gab die Temperatur der aus dem erhitzten Oel herausragenden Scalen und der darin enthaltenen Flüssigkeiten an. Fig. 2, Taf. I, zeigt diese einfache Vorrichtung ohne die Papierschirme.

15) Bei der Erwärmung des äußeren Gefäßes theilt sich die Wärme dem Oel in dem inneren Glase nur langsam mit. Wird die Lampe unter dem äußeren Gefäße ausgelöscht (bei höheren Temperaturen ihre Flamme verkleinert), so wird das Oel in dem inneren Gefäße noch wärmer, während das Oel in dem Zwischenraum schon erkaltet. Das Thermometer und das Dilatometer zeigen noch steigende Temperatur an, aber die Veränderung wird immer unbeträchtlicher, und allmälig tritt ein stationärer Stand für beide Instrumente ein, der lange genug andauert, um oft wiederholte Ablesungen zu gestatten und die (mindestens höchst annähernde) Gleichheit der Temperatur der Dilatometer- und der Thermometerkugel voraussetzen zu lassen. Auf diese Art wurden die Maximumbeobachtungen angestellt; die Minimumbeobachtungen in ähnlicher Weise, indem, wenu das

Thermometer und das Dilatometer sinkende Temperaturen, die Flamme der Lampe wieder angezündet wiedern Temperaturen verstärkt) wurde, wo auch wieder Angaben beider Instrumente allmälig stationär werdlange Zeit bleiben, ehe ein Steigen der Temperaturikinneren Glase eintritt.

Durch angemessene Regulirung der Flamme kar die so eintretenden stationären Maximum- und Mi temperaturen ziemlich lange andauern lassen, aber 1 Verschiedenheit der specifischen Wärme des Quech von der der Flüssigkeiten in den Dilatometern hält e sehr schwer, dass beide genau dieselbe Temperatur Es muss dieses um so schwerer der Fall se verschiedener die specifische Wärme des Quecksilbe der der Flüssigkeit in dem Dilatometer ist, und in de zeigen meine Beobachtungen an der Flüssigkeit, welabweichendste specifische Wärme hat, an dem Wasse für höhere Temperaturen bei den Minimumbeobach das Wasser im Dilatometer nicht so stark erkaltete. Quecksilber im Thermometer, und dass bei den Ma: beobachtungen das Wasser sich nicht so stark er als das Quecksilber. Den Einfluss, den diese Fehler ausübte, beseitigte ich dadurch, dass ich zur Berechnu Interpolationsformeln jede Bedingungsgleichung aus schnittlich gleichviel Maximum- und Minimumbeobach ableitete (vergl. unten 22). Meine Versuche mit dem ser sind, von dieser Seite betrachtet, am unsicherstei die aus ihnen abgeleiteten Resultate mit den Ergel früherer ausgezeichneter Untersuchungen sehr genau einstimmen, zeigt wohl, dass nach der angegebenen M sich die Einstüsse der in Rede stehenden Fehlerque nügend compensiren. Unbeträchtlicher ist dieselbe b andern Flüssigkeiten, deren specifische Wärme von a Quecksilbers weniger verschieden ist; hier ist ein der Einfluss nur selten, und dann schwach, bemerkbar.

Die Volumsbestimmungen, 'wobei die Instrume schmelzenden Schnee oder in Wasser von constante

peratur tauchten, sind in dem Folgenden gar nicht, diejenigen, welche bei Maximumsbeobachtungen erlangt wurden, durch ein beigefügtes +, und diejenigen, welche bei Minimumsbeobachtungen erlangt wurden, durch ein beigefügtes — bezeichnet.

- 16) Ich konnte die Dilatometer nicht länger als etwa 28 Cm. machen, da ich sie sonst auf meiner Wage nicht bequem wägen konnte. Die Kugeln daran durften nicht gar zu klein seyn, da sich sonst die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, und also noch mehr die Glasausdehnung (vgl. 9), nicht mit hinlänglicher Schärfe hätte bestimmen lassen. Da sich die andern Flüssigkeiten viel stärker ausdehnen, so erfüllten sie meist die Dilatometer bis an das Ende der Scale schon bei Temperaturen, die noch weit von denen entfernt waren, bis zu welchen ich die Beobachtungen anzustellen wünschte. In diesem Fall wurde ein Theil der Flüssigkeit herausgenommen, so dass ungefähr bei der Temperatur, für welche die Flüssigkeit bei den ersten Versuchen bis am oberen Ende der Dilatometerscale stand, sie es nunmehr bis nahe zu dem unteren Punkt der Scale ausfüllte; die Kugel des Dilatometers wurde so warm gehalten, dass die Flüssigkeit sich nicht ganz in sie zurückzog, und der leere Theil der Röhre stark und oft erwärmt; dann wurden die Versuche für die höheren Temperaturen angestellt, wie vorher für die niederen. Das Herausnehmen eines Theils der Flüssigkeit geschah entweder einfach durch Erwärmung der Kugel, bis genug Flüssigkeit aus dem Dilatometerrohr ausgetropft war, oder (falls die Erwärmung bis über den Siedepunkt der Flüssigkeit hätte gesteigert werden müssen) durch Erwärmung der Kugel, bis die Flüssigkeit nahe am oberen Ende der Röhre stand, und Erhitzung der Röhre an dem unteren Ende der Scale, wo die im oberen Theil der Röhre enthaltene Flüssigkeit durch Dampfbildung hinausgeschleudert wurde.
- 17) Bei der Bestimmung der Ausdehnung durch nur Eine Versuchsreihe oder mittelst Eines Dilatometers lernt man die Gränze der Unsicherheit der Resultate nicht mit

Gewisheit kennen. Die Formel, welche man nach se Bestimmungen berechnet, kann mit diesen sehr wohl einstimmen, ohne dass diess die Richtigkeit derselben weist; eine Ungenauigkeit in der Ermittlung des Cuk halts der Kugel des Dilatometers im Verhältniss zu Eines Scalentheils kann z. B. begangen worden seyn, dass diess die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Volume merkbar afficirt. Aehnlich geht er jedem constanten Fehler, der einem Instrument oder e Versuchsreihe anhastet. Ich habe deshalb die Ausdehn jeder Flüssigkeit wenigstens zwei Mal, mit verschiede Thermometern und Dilatometern, untersucht. Nur auf da Art bekommt man ein richtiges Urtheil, wie genau man Ausdehnung der vor sich gehabten Flüssigkeit bestimmt 1

## Berechnung der Ausdehnungsversuche.

- 18) Die Berechnung 1) der Ausdehnungsversuche fa in sich die Correction der unmittelbaren Beobachtung und die Ableitung von Interpolationsformeln aus ihnen.
  - 1) Diese Rechnungen sind, wie alle derartigen sich immer wiederholende recht langweilig; man kann sie indess auch ohne Noth noch langweilig machen, als sie schon an und für sich sind. So hat Pierre in sein schätzbaren oben citirten Arbeit alle Ausdehnungsversuche bis auf elf D. cimalstellen berechnet. Das ist zu viel; bei dem Aether z. B. entsprich eine Aenderung von 1 in der fünften Decimale des Volums (dasselh bei 0°=1 gesetzt) einer Temperaturveränderung von nur etwa 0°,006 bei dem Alkohol einer solchen von etwa 0°,008. Ich glaube deshalh dass bei diesen Körpern die Berechnung bis zur fünsten Decimale sehr hinreichend ist; nur bei dem VVasser, wo unter allen hier untersuchten Flüssigkeiten einer bestimmten Volumsveränderung die größte Temperaturveränderung entspricht, habe ich bis auf 6 Decimalen gerechnet. -Uebrigens sind Pierre's Versuche (so viel ich aus einigen Bestimmungen ersehen kann, die ich bei ihm für gleiche oder nahe gleiche Temperaturen gefunden habe) schon in der vierten Decimale nicht mehr zuverlässig. So ergeben seine Versuche No. 16 und 20 der zweiten Reihe für Holzgeist (Ann. de chim. et de phys. III. Serie, T. XV, p. 357) für 49°,83 das Volum 1,06442092709, für die höhere Temperatur 49°,88 aber das kleinere Volum 1,06412585972. Seine Versuche No. 14 der ersten und 13 der dritten Reihe (p. 359) geben für die, wohl identischen, Temperaturen 45°,52 und 45°,51 die Volume 1.05647297906 und

Die erste Reduction, über welche hier Nichts weiter gesagt zu werden braucht, ist die der unmittelbaren Angaben der willkührlich getheilten Thermometer auf 100theilige Grade, und die der Dilatometer mit nicht cylindrischer Röhre auf wahre Volumeinheiten. Ueber letztere Reduction wurde oben (5 und 6) gesprochen.

Die Angaben des Thermometers müssen aber weiter corrigirt werden, wenn das Quecksilber in der Röhre oder einem Theil derselben eine andere Temperatur hat, als das in der Kugel. Bezeichne T die unmittelbare Angabe eines solchen Thermometers, N (gleichfalls in 100theiligen Graden ausgedrückt) die Länge des Quecksilberfadens in der Röhre, welcher eine andere Temperatur t hat, so ist die corrigirte Temperaturangabe: T+N.(T-t).0,000154 (letztere Größe ist als die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas genommen). Da diese Correction so sehr oft vorkommt, so erleichtert man sich ihre Berechnung durch den Gebrauch einer Tabelle, welche sie für die verschiedenen Werthe von N und von (T-t), beide von 5 zu 5 Graden fortschreitend, angiebt.

19) Die Angaben des Dilatometers erfordern gleichfalls eine solche Correction 1). Heiße E die Anzahl mit Flüs-

1,05631254942. Diefs zeigt wohl, dass hier der Luxus mit Decimalstellen etwas zu weit getrieben wurde.

1) Um Undeutlichkeit zu vermeiden, hebe ich besonders hervor (was sich zwar schon aus dem Vorhergehenden und dem Obigen ergiebt), daß ich unter Reduction des Volums die Entfernung der Fehlerquelle verstehe, welche in der nicht cylindrischen Gestalt der Dilatometerröhre ihren Grund hat, unter Correction aber die Entfernung der Fehlerquelle, die in einer Differenz der Temperatur der Flüssigkeit in der Dilatometerkugel und der Dilatometerröhre begründet ist. Ist z. B. beobachtet, dass bei einer gewissen Temperatur das Dilatometer D bis zum 200sten Theilstrich auf der Scale erfüllt war, so giebt die oben (6) mitgetheilte Reductionsformel an, dass dieser Raum von 0 bis zu 200 der Dilatometerröhre = 196,61 reducirten Volumeinheiten oder Scalentheilen ist, den Raum von 0 bis 1 der Scale als Volumeinheit genommen. Da das Dilatometer D (nach 8) in der Kugel und der Röhre bis zu 0 der Scale 4686,98 solcher Volumeinheiten falst, so ist das hiernach bestimmte reducirte Volum = 4686,98 + 196,61 = 4883,59. Für diese Bestimmung kann nun noch eine, oben zu besprechende, Correction nöthig seyn.

sigkeit gefüllter (reducirter) Scalentheile, welchardere Temperatur haben, als für welche eine Volummung gerade gemacht wird; heiße x diese andereratur;  $V_x$  das aus den uncorrigirten Beobachtungen mene (reducirte) Volum, welches die Flüssigkeit is tometer bei  $x^o$  einnimmt; y die corrigirte Tempera welche eine Volumbestimmung gerade gemacht wird; bei dieser Bestimmung beobachtete (reducirte) Volist die Correction, welche letzterer Bestimmung zur ist,  $=\frac{E(V_y-V_x)}{V_x}$ . Man reicht mit dieser ersten

rungsformel nicht aus, wenn die Correction selbst tend ist; man muss in diesem Fall das gesundene ce Volum an die Stelle von  $V_y$  in die Correctionsforn führen, und damit fortsahren, bis eine Wiederholt Rechnung die Correction nicht erheblich geändert e

Bei denjenigen Versuchsreihen, wo ein Theil der in dem Dilatometer enthalten gewesenen Flüssigkeit trieben worden war (vergl. 16), konnte  $V_x$  nicht un bar bestimmt werden, weil die noch im Dilatometer tene Menge Flüssigkeit sich bei  $x^0$  ganz in die Kurückgezogen hätte (der Werth von x wich immer wenige Grade von der Temperatur der Luft in den mer ab). Aber dann ging immer eine Versuchsreil aus, in welcher  $V_x$  direct bestimmt worden war, un telst dieser konnte dann darauf geschlossen werde groß  $V_x$  für die andere Versuchsreihe war. ( $V_x$  lzur Ausführung der Correction nicht in größter Schäkannt zu seyn.)

Bei Versuchen mit Alkohol hatte z. B. x die V 22 bis 25°, und es ergaben die Beobachtungen, d in dem Dilatometer zuerst enthaltene Menge Alkofüllte bei 22° 4790, bei 25° 4805, bei 44°,3 4906 bei 50°,3 4942 Volumeinheiten. Es wurde dann A herausgetrieben, die rückständige Menge erfüllte bei 4701 Volumeinheiten. Die bei den ersten Versuch gewandte Menge Alkohol hätte bei dieser Tempera

füllt 4928 Volumeinheiten; also wäre das Volum des nach dem Heraustreiben noch im Dilatometer enthaltenen Alkohols bei  $22^{\circ}$  4569, bei  $25^{\circ}$  4584 gewesen. Aus diesen Bestimmungen wurde  $V_x$  für die Versuche, wo sich weniger Alkohol im Dilatometer befand, ermittelt.

Wenn die niedrigste Temperatur (sie heiße z) in einer Versuchsreihe, die nach dem Herausnehmen eines Theils der Flüssigkeit angestellt wurde, einigermaßen beträchtlich über der höchsten Temperatur aus derjenigen Versuchsreihe lag, wo die Bestimmungen für die Temperaturen x wirklich gemacht wurden, so berechnete ich einige Beobachtungen der letztern Versuchsreihe vorläufig nach der Formel  $a+bt+ct^2$ , und schloß so auf das Volum, welches die in dieser Versuchsreihe angewandte Menge Flüssigkeit bei der Temperatur z aus der andern Versuchsreihe erfüllt hätte. So konnten auch hier die Werthe von  $V_x$  für die Versuchsreihe mit verminderter Menge Flüssigkeit berechnet werden.

Die in dem Folgenden als beobachtet mitgetheilten Temperatur- und Volumbestimmungen sind sämmtlich auf die hier angegebene Weise corrigirt. — Die Volumbestimmungen sind Bestimmungen des scheinbaren Volums, wenn die Ausdehnung des Glases der Dilatometer nicht in Rechnung gebracht wurde, des wahren in dem entgegengesetzten Fall.

20) Aus den Beobachtungen mußsten Interpolationsformeln abgeleitet werden.

Die (scheinbare oder wahre) Ausdehnung aller von mir untersuchten Flüssigkeiten, mit alleiniger Ausnahme des Wassers, lässt sich für das ganze Temperaturintervall, innerhalb dessen ich für jede beobachtete, durch die bekannte Formel

10 10 gundedev=1+xt+yt2+zt3, attached oil and

(wo V das scheinbare oder wahre Volum, auf das bei 0° als Einheit bezogen, t irgend eine Temperatur, x, y und z aus den Beobachtungen zu bestimmende Größen bedeuten) genau ausdrücken. Die Ausdehnung des Wassers läßet sich durch diese Formel weder für das Temperaturintervall 0 bis 100°, noch überhaupt für ein größeres, treu wiedergeben, wohl aber für kleinere Intervalle, die z. B. 25° nicht übersteigen.

Bei der Berechnung meiner Versuche über die Abei nung des Wassers bin ich der gewöhnlichen Methode i folgt, jede einzelne (reducirte und corrigirte) Volumsbest mung auf das Volum bei 0° als Einheit zu beziehen, 1 sogleich auch noch für die Glasausdehnung zu corrigin Ist V das für 0°, V, das für t° bestimmte scheinbare \(^1\) lum, K die Ausdehnung des Glases des gerade gebrauch Dilatometers für 1°, so ist das wahre Volum bei t°, be gen auf das bei 0° als Einheit, gegeben durch

$$\frac{V_1}{V} + \frac{V_1}{V} \cdot t \cdot K.$$

Aus allen Beobachtungen zwischen 0 und 25° such ich nun die Werthe von x, y und z in obiger Form eben so aus allen Beobachtungen zwischen 25 und 50°, und 75°, 75 und 100°.

21) Bei der Berechnung der Beobachtungen für die a dern Flüssigkeiten, bei welchen sich sowohl die scheinba als die wahre Ausdehnung durchweg durch die Formel

$$1+xt+yt^2+xt^3$$

ausdrücken lässt, verfuhr ich anders.

Es kamen hier mehrere Flüssigkeiten vor, deren Volbei 0° nicht direct beobachtet werden konnte, weil i Schmelzpunkt bei einer höheren Temperatur liegt. Ich muse also die Versuche mit diesen Flüssigkeiten nach einer a dern Methode berechnen, als die vorhergehende ist, und 1 alle Flüssigkeiten, für welche die angeführte Formel durc weg zulässig ist, gleichförmig die Rechnung führen zu kö nen, war mir doch wünschenswerth. Hauptsächlich die Rücksicht, weniger der Umstand, dass bei der gewöhnlich Art, die Rechnung zu führen, der Beobachtung für 0° e unverhältnissmässig großer Einflus eingeräumt wird, inde man alle andern Beobachtungen nur auf diese bezieht, ve anlassten mich, das Volum bei 0° gleichfalls als eine U bekannte zu setzen und aus den Beobachtungen zu bestij Die Beobachtung bei 0° ist zwar eine sehr siche in Beziehung darauf, daß man das Dilatometer lange **h** einer scharf bestimmten Temperatur erhalten und genau a

lesen kann, aber sie ist eben so unsicher wie die andern in der Rücksicht, daß eine kleine Unregelmäßigkeit in der Weite der Dilatometerröhre als Fehlerquelle einwirken kann.

Bei der Berechnung derjenigen Versuchsreihen, wo für das ganze Temperaturintervall, innerhalb dessen die Ausdehnung untersucht werden sollte, eine und dieselbe Quantität Flüssigkeit sich in dem Dilatometer befand, gab jede einzelne Beobachtung, wenn das gefundene scheinbare Volum der Flüssigkeit V, die zugehörige Temperatur t heißt, eine Bedingungsgleichung von der Form

 $A+tX+t^2Y+t^3Z-V=0$ ,

worin A (das Volum bei  $0^{\circ}$ ), X, Y und Z unbekannte Größen vorstellen.

Bei andern Versuchen (vergl. 16) mußte ein Theil der im Dilatometer enthaltenen Flüssigkeit herausgetrieben werden, wenn man zu einer gewissen Temperatur gekommen war, und um die Ausdehnung bei höheren Wärmegraden zu bestimmen. Bei der Berechnung solcher Versuche gaben nur diejenigen Beobachtungen Bedingungsgleichungen von der vorhergehenden Form, die bei 0° oder einer dieser nahegelegenen Temperatur anfingen und auf eine und dieselbe Quantität Flüssigkeit sich bezogen. Um diese Beobachtungen (sie mögen Beobachtungen der ersten Art heißen) und diejenigen, wo die Quantität der Flüssigkeit vermindert worden war (Beobachtungen der zweiten Art), in Eine Rechnung zusammenzubringen, dient folgendes Verfahren: Jede Beobachtung der ersten Art gab eine Bedingungsgleichung von der angegebenen Form

 $A+tX+t^2Y+t^3Z-V=0.$ 

Von den Beobachtungen der zweiten Art wurden je zwei (sie mögen die scheinbaren Volume  $\mathfrak B$  und  $\mathfrak B_i$  für die Temperaturen t und  $t_i$  gegeben haben) combinirt; für diese kann man setzen

 $\mathfrak{D}: \mathfrak{D}_1 = (A + tX + t^2Y + t^3Z) : (A + t_1X + t^2_1Y + t^3_1Z)$ oder

 $\mathfrak{V}_1(A+tX+t^2Y+t^3Z)-\mathfrak{V}(A+t_1X+t^2_1Y+t^3_1Z)=0$ , und erhielt so Bedingungsgleichungen aus den Beobachtun-

gen der zweiten Art, die mit denen aus den Beobend der ersten Art gemeinschaftlich zur Bestimmung Wie Y und Z benutzt werden können.

Das scheinbare Volum bei verschiedenen Tempe wird so ausgedrückt durch eine Formel

$$A+Xt+Yt^2+Zt^3$$
;

45

dieselbe geht über, wenn das Volum bei 0° = 1 wird, in

wo 
$$x = \frac{1 + xt + yt^2 + xt^3}{X}, \quad x = \frac{X}{A}, \quad y = \frac{Y}{A}, \quad z = \frac{Z}{A}.$$

Diese letztere Formel ist nun noch für die Ausddes Glases des gerade angewandten Dilatometers zu giren, damit man einem Ausdruck für das wahre Volverschiedenen Temperaturen habe. Sey diese (cul Glasausdehnung für  $1^{\circ} = k$ , so ist das wahre Volversigkeit bei  $t^{\circ}$ , bezogen auf das bei  $0^{\circ}$  als Einheigeben durch:

$$(1+xt+yt^2+xt^3)+tk(1+xt+yt^2+xt^3)$$
, d. i. durch

 $1+(x+k)t+(y+xk)t^2+(x+yk)t^3...$ 

22) Ich hätte sehr gewünscht, die Berechnung Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Qu vornehmen zu können, als der einzig richtigen Art, werfährt, was das Gesammtresultat aller Beobachtung Da indess das Hinzukommen der Bedingungsgleichung den Beobachtungen der zweiten Art die Ausführung Methode noch complicirter macht, und ich die gam rechnung allein vornehmen musste, so konnte ich nie sehen, wann ich, nach dieser Methode rechnend, serti den würde. Ich musste also darauf verzichten, habe doch so gerechnet, dass sämmtliche Beobachtungen z mittlung der Formel für die Ausdehnung angewandt wu

Zu dem Ende entwickelte ich aus jeder Beobacher ersten Art eine Bedingungsgleichung von der abbenen Form, und combinirte alle Beobachtungen z Art paarweise, wie eben dargelegt wurde. Ich erhibei weitem mehr Bedingungsgleichungen, als unbel

Größen zu finden waren, und konnte die Summen mehrerer solcher Bedingungsgleichungen als definitive Bedingungsgleichungen anwenden. Um die constanten Fehler, welche den Maximum- oder Minimumbeobachtungen in einzelnen Fällen anhaften konnten (vergl. 15), zu compensiren, wurden bei der Summation von Bedingungsgleichungen aus Beobachtungen der ersten Art durchschnittlich gleich viele aus Maximumund aus Minimumbeobachtungen zusammengenommen; bei der Combination von Beobachtungen der zweiten Art wurde durchschnittlich eine Maximum- wieder mit einer Maximum, eine Minimum- wieder mit einer Minimumbeobachtung combinirt, und gleichviel solcher Combinationen aus Maximumund Minimumbeobachtungen zusammengenommen.

Zur Formation einer Bedingungsgleichung wurden nur selten (z. B. bei Berechnung der ersten Versuchsreihe mit Aceton, 74) Bedingungsgleichungen aus Beobachtungen der ersten und aus Beobachtungen der zweiten Art zusammengefast; die Coëfficienten in den letztern ergaben sich immer viel größer, als die in den ersteren, und um den Einfluß dieser nicht verschwinden zu lassen, wurden in einem solchen Fall alle zu addirenden Bedingungsgleichungen erst in der Art reducirt, das der Coëfficient von A=1 wurde.

23) Es ist wohl kaum nöthig, hinsichtlich der Formeln, welche sich mir auf diese Art für die Ausdehnung der verschiedenen Flüssigkeiten ergaben, zu bemerken, dass sie keineswegs (wie dies mitunter von solchen Ausdrücken geglaubt wurde) das Gesetz der Ausdehnung darstellen sollen, sondern dass sie lediglich Interpolationsformeln sind, zur Auffindung des Volums für jede Temperatur innerhalb des Temperaturintervalls der Beobachtungen, und allenfalls für Temperaturen ausserhalb dieses Intervalls, in einem Abstande davon, welcher der Größe des Intervalls entsprechend ist. Mein Zweck war, die Ausdehnung jeder Flüssigkeit von 0° bis zum Siedepunkt derselben zu ermitteln; bei vielen konnte dies direct geschehen, und selbst Beobachtungen für höhere. Temperaturen als der Siedepunkt angestellt werden, weil sich bekanntlich Flüssigkeiten in thermometerartigen Appasich

raten bis über ihren Siedepunkt ohne Dampfbildung erl lassen. Bei andern hingegen konnte ich nicht von (bis zum Siedepunkt beobachten, weil ihr Schmelzpunkt 0° liegt, oder weil ich bei Beobachtungen für ein so sess Temperaturintervall mehrmals hätte Flüssigkeit aus Dilatometer herausnehmen müssen, was ich zu vermet suchte. Dass in solchen Fällen die Folgerungen auf Volum bei dem Siedepunkt doch richtige Resultate ge hierfür glaube ich eine Bürgschaft darin sehen zu din dass ich stets mindestens zwei Versuchsreihen mit ganz schiedenen Apparaten anstellte, und aus jeder Versucher für sich die Formel für die Ausdehnung ableitete; die Uel einstimmung der Ergebnisse der verschiedenen Formeln zum Siedepunkt gewährt genügende Sicherheit für die Ritigkeit des Resultats.

Man hat Interpolationsformeln der Art noch anders a wenden wollen, namentlich zur Beantwortung der Fra ob eine Flüssigkeit einen Punkt der größten Dichtigke habe, und wo dieser liege. Die Anwendung solcher Fa meln zu diesem Zweck (außer wenn der Maximumpun) innerhalb des Temperaturintervalls liegt, für welches beel achtet wurde), ist eine sehr bedenkliche, selbst wenn di Versuche einen ziemlich großen Temperaturunterschied und fassen. In dem Folgenden finden sich Beispiele genug. sich aus zwei verschiedenen, gleich genauen Versuchsreihe zwei Formeln ableiten, welche innerhalb oder in der Nahr der Beobachtungstemperaturen fast identische Resultate ben, und doch in der Größe und selbst in den Zeichen der Coëfficienten so verschieden sind, dass es sich nach ihnen ganz widersprechend bestimmt, ob die untersuchte Flüssigkeit einen Maximumpunkt habe, oder nicht, oder we derselbe liege.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

24) Die Angaben des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten sind meistens ungenau in Beziehung auf die Temperatur, für welche sie gelten. Bei der Bestimmung mit

dem Dichtigkeitsgläschen kann dieses, bis oben angefüllt, eine höhere Temperatur haben, als die umgebende Luft, wenn es vorher in der Hand gehalten wurde, eine niedrigere, wenn es eine flüchtige Substanz enthält und dieselbe bei dem Füllen die Oberfläche des Glases benetzte und verdampfte. Die meisten bis jetzt vorliegenden Dichtigkeitsbestimmungen sind in dieser Beziehung unsicher; viele Angaben geben auch das spec. Gewicht einer Flüssigkeit auf Wasser von einer andern Temperatur als Einheit bezogen, und diese andere Temperatur ist nur selten genau angegeben.

Als Normaltemperatur, bei welcher das spec. Gewicht der Flüssigkeiten bestimmt werden sollte, ist in neuerer Zeit besonders von Regnault die des schmelzenden Eises anempfohlen worden. Für Flüssigkeiten, welche bei 0° noch nicht fest werden, ist das gewiss auch am zweckmässigsten, wenn man ihre Ausdehnung nicht kennt. Ist diese aber bekannt, so lässt sich das spec. Gewicht bei jeder Temperatur bestimmen und auf 0° reduciren. In dem Folgenden ist diese Reduction stets ausgeführt, und das spec. Gewicht jeder Flüssigkeit bei 0°, bezogen auf das des Wassers von derselben Temperatur als Einheit, angegeben. (Die Bestimmungen von Pierre, welche ich mit den meinigen hauptsächlich zu vergleichen habe, scheinen sich auf dieselbe Einheit zu beziehen; bezögen sie sich indess auch auf Wasser von der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums, so wäre die hieraus entstehende Differenz zu vernachlässigen.)

25) Zur Bestimmung des specifischen Gewichts dienten mir Glaskugeln, die aus sehr engen Röhren geblasen waren, in welche nur ein fein ausgezogener Glasfaden gesteckt werden konnte. Die Röhren an den Kugeln waren oben etwas erweitert, so dafs der Apparat mittelst eines zu einem federnden Ring umgebogenen Drahts an die Wage gehängt werden konnte. Jede Röhre war mit einem feinen Striche versehen, und konnte mittelst eines eingeschliffenen Stöpsels verschlossen werden. (Fig. 3, Taf. I, zeigt die Vorrichtung in etwa ½ ihrer Größe.)

3\*

Die gebrauchten Apparate fasten 3½ bis 4½ it Wasser. Bei Anwendung einer seinen Wage ist die pacität hinlänglich, und sie hat den Vortheil, dass Apparat enthaltene Flüssigkeit schnell die Temperat Umgebung annimmt, was bei größerer Capacität midemselben Maasse der Fall ist.

Diese Apparate wurden durch Erwärmen, Eine in die Flüssigkeit, Erhitzung des Eingetretenen bis Sieden und abermaliges Eintauchen in die Flüssigkeit dieser fast ganz angefüllt, und die Füllung mittelst in einen feinen Faden ausgezogenen Glasröhre, die a Kautschukpipette gesteckt werden konnte, vollendet. Apparat wurde dann bis nahe an den Strich in ein g Gefäs mit Wasser von constanter Temperatur getaucht durch ein dicht daneben eintauchendes Thermometer geben wurde, der Ueberschuss von Flüssigkeit bis an den Strich mittelst eines Glassadens weggenomme leere Theil der Röhre mittelst eines feinen Streifens I papier getrocknet, und der Apparat auswendig abgetre und gewogen. — Die Reinigung der Apparate gescha die der Dilatometer (13).

Es wurde für die verschiedenen bei dieser Untersu angewandten Apparate (sie sind in dem Folgenden II, III bezeichnet) ermittelt, wieviel Wasser sie be schiedenen Temperaturen fassen, und für jedes eine It dere Tabelle in dieser Beziehung construirt.

Ist P das Gewicht einer Flüssigkeit, die bei  $t^{\circ}$  Apparat bis zum Strich anfüllt, p das Gewicht Wasser, ches bei derselben Temperatur denselben Raum erfülli Gewichte immer auf den luftleeren Raum reducirt),

 $S_t = \frac{P}{p}$  das specifische Gewicht jener Flüssigkeit b bezogen auf das des Wassers von derselben Tempe als Einheit. Ich werde unten diese unmittelbaren F tate meiner Versuche stets angeben. Ist weiter bei tVolum des Wassers = V, das der andern Flüssigkeit (beide bezogen auf das Volum bei  $0^{\circ}$  als Einheit), t

- $S_0 = S_t \cdot \frac{\mathfrak{B}}{V}$  das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei  $0^\circ$ , bezogen auf das des Wassers von derselben Temperatur als Einheit.
- Nach dieser Formel habe ich auch die zu berücksichtigenden früheren Angaben, die für eine andere Temperatur als 0° gelten, reducirt. Wo ich Nichts Entgegenstehendes angegeben finde, setze ich voraus, das sich die Bestimmungen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit beziehen.
- Für alle diese Reductionen entnehme ich stets  $\mathfrak V$  aus dem mittleren Endresultat meiner Ausdehnungsversuche, V aus der Tabelle über die Ausdehnung des Wassers, die ich unten (38) mittheilen werde.
  - 26) Die Bestimmungen, wieviel Wasser bei verschiedenen Temperaturen in die beschriebenen Apparate ging, stellte ich vor der Untersuchung des specifischen Gewichts der andern Flüssigkeiten an, und zwar wiederholt (zu verschiedenen Zeiten und mit destillirtem Wasser von verschiedener Bereitung) mit ganz gleichen Resultaten. Ich bestimmte nun mittelst der Apparate I und II die specifischen Gewichte aller oben (2) genannten Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Fuselalkohols und der Buttersäure; die beiden Bestimmungen differirten immer nur um höchstens 2 in der vierten Decimale, und ich hielt diese Uebereinstimmung für ein Zeichen, dass meine Versuche das specifische Gewicht der untersuchten Substanzen wirklich so genau geben. Die Kugel des Apparats I zerbrach, che ich an die Untersuchung des Fuselalkohols und der Buttersäure kam; ich bestimmte das spec. Gewicht derselben mit dem Apparat II, in welchem also schon eine Menge verschiedener Flüssigkeiten gewesen und durch wiederholte Erwärmung ausgetrieben worden waren, und mit dem Apparat III, der nach seiner Anfertigung nur mit Wasser und mit Quecksilber gefüllt worden war; diese Bestimmungen differirten schon in der dritten Decimalstelle, und diese Differenz beruhte nicht auf Wägungsfehlern oder sonstigen Versuchsfehlern, wie ich mich

bestimmt überzeugte. Ich untersuchte nun nochmak viel Wasser die Apparate aufnahmen, und fand mit 1 nen in öfters wiederholten Versuchen, dass der vielf brauchte Apparat II jetzt weniger Wasser fasste, als Zeit, wo er nur mit Wasser gefüllt gewesen war. 1 ser Zeit (ich nenne die desfallsigen Bestimmungen, w mich auf sie zu beziehen habe, ältere) fasste er be 3,6822 Grm., jetzt (nach den neueren Bestimmungen 3,6738 Grm. Wasser. Der Apparat war nie auch nur fernt so stark erhitzt worden, dass eine Veränderung i Gestalt der Kugel hätte entstehen können. Die Dichtig beobachtungen mittelst des Apparats III differirten von nen mittelst des Apparats II beträchtlich stärker, als d auf Versuchsfehlern beruhen konnte (denn jeder eim Apparat gab mir bei wiederholten Versuchen viel gen stimmende Resultate), mochte ich die mittelst des let angestellten Beobachtungen nach den älteren oder nach neueren Bestimmungen berechnen. - Ich will aus di Versuchen, die ich alle oft wiederholt habe, keine vor-Folgerung ziehen, aber ich habe mich überzeugt, 1) das Quantität Wasser, welche in ein Glasgefäß, als es neu ging, eine andere seyn kann, als die, nachdem dasselb sehr verschiedenartigen Flüssigkeiten gefüllt und durch wärmung davon gereinigt worden war, und 2) daß neues Glasgefäß und ein, wie eben angegeben, längere gebrauchtes zwei Flüssigkeiten (Wasser und Fuselalk z. B.) in verschiedenem Verhältnis fassen können, in Art, dass dadurch die Ermittlung des Verhältnisses der cifischen Gewichte bis auf zwei Tausendtheile unsicher kann. - Uebrigens waren die Apparate I und II aus selben, III aus verschiedenem Glase verfertigt.

# Bestimmung des Siedepunkts.

27) Es soll diese kennen lehren, bei welcher Terratur die Spannkraft der Dämpfe einer Flüssigkeit Luftdrucke (und zwar genauer: bei dem Normalbart terstande 760 Mm.) das Gleichgewicht hält. Die bis

vorliegenden Angaben sind in mehrfacher Beziehung unsicher.

Meistens wird das Thermometer in die siedende Flüssigkeit nur so lange eingetaucht, als sich der Stand des Quecksilbers merklich ändert, und die Beobachtung wird beendigt, wenn dieser Stand stationär geworden zu seyn scheint. — Setzt man die Beobachtung länger fort, so findet man nicht selten, dass das Thermometer noch langsam steigt; mitunter wird es dann später an einem andern Punkte stationär, mitunter steigt es, so lange noch Flüssigkeit in dem Siedegefäs enthalten ist.

Fast immer wird der Siedepunkt genommen, indem die Kugel des Thermometers in die Flüssigkeit taucht, und nur selten hat man Körper in diese gethan, welche (wie Platin, Kohle u. a.) ein stoßweises Kochen und damit verbunden das Eintreten eines zu hohen Siedepunkts verhindern (vgl. meine Abhandlung über den Siedepunkt isomerer Körper, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 171 ff.). Lässt man die Kugel des Thermometers in die siedende Flüssigkeit tauchen, so zeigt fast nie das Instrument eine constante Temperatur, sondern das Ende des Quecksilberfadens ist in steter hüpfender oder zitternder Bewegung; der auf diese Art gefundene Siedepunkt kann um mehrere Grade höher liegen, als der, welcher gefunden wird, wenn sich die Kugel des Thermometers in dem Dampf der siedenden Flüssigkeit befindet. Jene Unstetigkeit in dem Stand des Thermometers zeigt sich natürlich um so auffallender, je empfindlicher das Instrument ist; bei einem weniger empfindlichen Thermometer kann der Stand vollkommen stationär erscheinen, wo ein empfindliches starke Schwankungen anzeigt.

Der Siedepunkt wird sehr selten für den Barometerstand 760 Mm. beobachtet oder angegeben; diess kann die Angaben leicht um 1° und mehr unsicher machen. Ist der Barometerstand mitgetheilt, bei welchem die Beobachtung gemacht wurde, so läst sich diese (sehr approximativ wenigstens) auf 760 Mm. B. St. reduciren. — Die Angabe des Barometerstandes ist sast nie auf 0° reducirt; die hieraus

entspringende Unsicherheit übersteigt nicht leicht 0° Ich bezeichne im Folgenden die auf 0° reducirten Baterstände mit (corr.) B. St., die nicht reducirten mit corr.) B. St.

Von großem Einflus ist bei der Bestimmung höhe gender Siedepunkte der Fehler, dass auf den Unters der Temperatur der Thermometerkugel und der The meterröhre keine Rücksicht genommen wird. Gesetzt, mache eine Siedepunktsbestimmung, wo die Thermomeröhre bei + 10° aus dem Siedegefäs herausragt, das T mometer zeige 200°, der herausragende Theil der Thermeterröhre, so weit diese mit Quecksilber gefüllt ist (10° bis 200° auf der Scale), habe eine mittlere Tempetur von selbst 60° (meistens hat er eine niedrigere), beträgt der in Rede stehende Fehler über 4°.

Endlich cursiren manche Siedepunktsangaben, die nie durch Beobachtung an reinen Flüssigkeiten, sondern h Rectificationen unreiner Substanzen erhalten wurden.

28) Zu den Siedepunktsbestimmungen, die ich hier vo lege, diente mir ein ähnlicher Apparat, wie ich ihn scho früher (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 179) anwandte Ein cylindrisches Siedegefäß, 20 bis 25 Mm. weit und 16 bis 12 Cm. hoch, enthielt die zu untersuchende Flüssigkeit: es war oben mit einem Kork verschlossen, in welchem das Thermometer steckte, und noch eine Röhre, welche durch einen Kühlapparat hindurchging. In die Flüssigkeit war stets reines und frischgeglühtes Platinblech gelegt worden; der Siedepunkt wurde bestimmt, indem sich die Thermometerkugel in der Flüssigkeit, und, indem sie sich im Dampf befand. Für jede Flüssigkeit wurde die Beobachtung des Siedepunkts fortgesetzt, bis sie fast ganz aus dem Siedegefäss weggedampft war. Es stand dieses in einem Wasseroder Sandbad, welches durch eine Lampe erwärmt wurde: der aus dem Siedegefäss herausragende Theil der Thermometerröhre war meistens durch Schirme, welche über dem Kork des Siedegefässes horizontal befestigt waren, gegen starke Erwärmung geschützt, und ein mit seiner Kugel an der Mitte des herausragenden Quecksilberfadens befindliches
Thermometer gab die mittlere Temperatur derselben an. Ich
fand indess, dass auch ohne Anwendung von Schirmen das
letztere Thermometer eine so constante Temperatur zeigt,

das sie unbedenklich für die mittlere jenes Quecksilberfadens genommen werden kann.

Die unmittelbaren Beobachtungen waren zu corrigiren für die abweichende Temperatur des aus dem Siedegefäße herausragenden Quecksilberfadens in der Thermometerröhre, was nach der oben (18) angegebenen Formel geschah, und zu reduciren auf den Normalbarometerstand 760 Mm. Letzteres ließ sich mindestens approximativ ausführen, indem ich das Dalton'sche Gesetz als gültig für solche Abstände vom Siedepunkt betrachtete, die etwa 1° nicht übersteigen, und indem ich Regnault's Bestimmungen für den Siedepunkt des Wassers bei verschiedenem Barometerstand zu Grunde legte. (Nach diesen liegt der Siedepunkt um 0°,1 niedriger für je 2mm,7, um welche der statthabende corrigirte Barometerstand kleiner ist als 760 Mm.)

Diese Methode, den Siedepunkt zu bestimmen, prüfte ich durch einen Versuch mit Wasser. Das Thermometer 7 zeigte, mit der Kugel im Dampf befindlich, 98°,9; es ragte aus dem Siedegefäs (es wurde in der Mitte des Korks, in welchem das Thermometer steckte, gemessen) bei 15°,4. Ein mit der Kugel an der Mitte des herausragenden Quecksilberfadens befindliches Thermometer zeigte 41°. Der corrigirte Barometerstand war 748mm,2. Die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden beträgt 83,5×57,9×0,000154 = 0,075, die Correction für den von 760 Mm. abweichenden Barometerstand 0°,44; die corrigirte und auf 760 Mm. B. St. reducirte Beobachtung ist also 98,9+0,75+044=100°,09. — Es werden hiernach die im Folgenden oft vorkommenden Abkürzungen: "Corr. f. d. Scale« und "Reduc. auf 760 Mm. B. St. « verständlich seyn.

29) Ich wünschte sehr, die so beobachteten Siedepunkte noch durch ein anderes Verfahren controliren zu können, nämlich für die Dampfelasticitäten, welche nahe 760 Millim. Quecksilberhöhe entsprechen, die zugehörigen Temperatur zu beobachten, und daraus zu bestimmen, welche Temper tur zu 760 Mm. Spannkraft gehört. Aber mittelst der A parate, welche ich construiren und aufstellen konnte, erhie ich keine brauchbaren Resultate. Eine Vorrichtung, m welcher ich namentlich viele Versuche anstellte, und d unter günstigeren Umständen wohl auch ihrem Zweck en sprechen dürfte, war folgende, Fig. 4, Taf. I, in 🕹 ihre Eine weite Barometerröhre bog ic Größe abgebildete. um, und zog das kürzere Ende unter einem spitzen Wir kel fein aus, füllte sie bis ab mit Quecksilber, welche darin gut ausgekocht wurde, tauchte das ausgezogene End in ein Gefäss mit der Flüssigkeit, deren Siedepunkt indirec bestimmt werden sollte, und füllte die Röhre über a wie ein Thermometer; dann schmolz ich, ohne das Ende d de ausgezogenen Röhre aus der Flüssigkeit wegzunehmen, diese Aus dem oben offenen Schenkel der Banahe bei a ab. rometerröhre wurde nun Quecksilber herausgenommen, bie es bei c stand, eine Scale an die Vorrichtung befestigt, und das Ganze in ein großes Glasgefäß mit Flüssigkeit getaucht. die erhitzt werden konnte. Nahe bei dem Siedepunkt der eingefüllten Substanz trat Dampfbildung ein, was durch gelinde Erschütterung befördert wurde. Aber die Quecksilbersäule in der heberförmigen Röhre zeigte stets so starke Oscillationen, dass eine genaue Bestimmung des Standes ihrer Enden nicht möglich war, und ich vorläufig auf diese Bestimmungen und eine solche indirecte Ermittlung des Siedepunkts verzichten musste.

30) Gehen wir jetzt über zu den Resultaten der Versuche mit den einzelnen Flüssigkeiten. Zuvor ist noch zu bemerken, das ich den Siedepunkt der Substanzen fast immer sogleich nach ihrer Reindarstellung bestimmte; das specifische Gewicht und die Ausdehnung untersuchte ich indess meistens erst längere Zeit, mehrere Monate, später; in der Zwischenzeit waren die Flüssigkeiten in Glaskölbehen gefüllt, deren dünn ausgezogener Hals zugeschmolzen war.

### Wasser (HO).

- 31) Das untersuchte Wasser war bei der Destillation einer großen Quantität aufgefangen worden, nachdem ein Drittheil derselben übergegangen war, und erwies sich vollkommen rein. Um es luftfrei in die Dilatometer zu füllen. wurde es lange Zeit in einem Glaskolben im Sieden erhalten, dann rasch in ein Gefäss gegossen, in welches das Dilatometer mit dem offenen Ende tauchte (Fig. 1, Taf. I), auch hier durch eine untergestellte Lampe in stetem Sieden erhalten, und das Dilatometer so mit siedendem Wasser gefüllt. So oft ich auch das Wasser in der Dilatometerkugel zum Kochen brachte, gelang es mir doch nicht, zu vermeiden, dass nicht immer im Augenblick, wo bei der Erkaltung die Wasserdämpfe in der Kugel condensirt wurden, ein äußerst kleines, nadelspitzengroßes Luftbläschen übrig geblieben wäre, welches nach kurzer Berührung mit dem erkaltenden Wasser absorbirt wurde. Auch diese letzte Spur von Luft konnte entfernt werden, indem ich das Dilatometer in dem Augenblick, in welchem sich die Kugel mit Wasser ganz anfüllte, aufrecht stellte; das kleine Luftbläschen stieg dann durch das Wasser in der feinen Dilatometerröhre rasch in die Höhe.
- 32) Ich habe über die Ausdehnung des Wassers vier Versuchsreihen angestellt.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer D.

Temp.	Scheinbares Volum.	Temp.	Scheinbares Volum.	Temp.	Scheinbares Volum.	Temp.	Scheinbares Volum.
0°,0	4707,3	13°,5	4708,1	24°,0	4737,5 -	50°,1	4757,0 +
0,9	4707,1	15 ,0	4709,0	27,3		56 ,2	4770,9 -
5,2	4706,2	16 ,3	4709,9	34,0		57 ,7	4773,6 +
6,1	4706,2	18 ,6	4711,2	36,2		60 ,7	4781,4 -
7,2	4706,3	19 ,2	4711,9	39,4		63 ,7	4787,4 +
9,1	4706,7	19 ,8	4712,2	46,2		65 ,8	4793,8 -
11,2	4707,1	21 ,2	4713,5	47,7		73 ,1	4812,2 +

#### Zweite Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatomete

Temp.	Scheinbares Volum.	Тепър.	Scheinbares Volum.	Temp.	Scheinbar Volum.	res	Тешр.	Scheint Volu
0°,0	4704,2	77°,7	4822,7	81°,8	4835,8		85°,3	4845,1
75 ,6	4817,5 —	79 ,1	4827,8	82 ,6	4838,0		86 ,9	48 <b>50,0</b>

#### Dritte Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer

Temp.	Scheinbares Volum.	Тетр	Scheinbares Volum.	Тетр.	Scheinbares Volum.	Temp.	Scheinbar Volum.
0°,0 2 ,1 6 ,3 8 ,6 11 ,9 13 ,8	3917,4 3916,9 3916,4 3916,6 3917,5 3918,3	18°,6 21 ,8 24 ,5 28 ,2 34 ,1 39 ,5	3920,7 3923,1 3925,3 3928,6 3935,3 3942,2 +	42°,7 48,3 49,6 53,5 55,5 59,5	3946,8 + 3955,9 - 3957,4 + 3964,7 - 3967,8 + 3976,0 -	67°,7 73,0 78,8 83,2 89,6 93,6	3993,2 4004,6 4019,2 4029,3 4046,9 4056,6
15 ,6	3919,2	40 ,9	3944,5	61 ,9	3980,3 +	1000	1000,0

### Vierte Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer B.

Тегор.	Scheinbares Volum.	Temp.	Scheinbares Volum.	Temp.	Scheinbares Volum.	Тетр	Scheinbares Volum.
0°,0 1 ,6 5 ,6 8 ,5 12 ,7 17 ,4	3590,8 3590,3 3589,8 3590,0 3590,9 3593,0	22°,2 32 ,4 33 ,7 44 ,7 49 ,7 57 ,8	3596,1 3605,2 3606,4 3620,7 3627,7 3641,3	60°,5 69 ,0 73 ,7 79 ,1 84 ,9 87 ,6	3645,3 + 3662,6 - 3671,2 + 3684,2 - 3696,5 + 3704,2 -	94 ,1 95 ,6 100 ,1 100 ,4	3724,6 - 3734,8 + 3735,6 +

33) Diese Versuche geben, auf das bei 0° beobachtete Volum als Einheit berechnet und für die Glasausdehnung der angewandten Dilatometer corrigirt (vergl. 20), die im Folgenden als beobachtete angeführten Zahlen. Aus allen Beobachtungen für die Temperaturen zwischen 0 und 25° findet man mittelst der Methode der kleinsten Quadrate für das wahre Volum des Wassers bei t° innerhalb dieses Temperaturintervalls die Formel:

$$V=1-0,000061045t+0,0000077183t^2-0,00000003734t^3$$
 (1)  $(Lgg.^1) 0,78565-5 0,88752-6 0,57217-8$ )

1) Um etwaige Druckfehler in den Ausdehnungsformeln leichter erkennen zu lassen, und um die Anwendung derselben zu erleichtern, werde ich jedesmal die Logarithmen ihrer Coëfficienten beisetzen. nach welcher die in der folgenden Tabelle als berechnete angeführten Zahlen gefunden sind.

Diese Formel giebt als Bedingungsgleichung für die Temperatur des Minimums des Volums:

 $0,00000011202 t^2 - 0,0000154366t + 0,000061045 = 0$ , woraus t, die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums, =  $4^{\circ},08$  gefunden wird.

Die Buchstaben in den nachfolgenden Tabellen geben an, mit welchem Dilatometer (und mithin in welcher Versuchsreihe) jede einzelne Beobachtung gemacht war.

No.	Temp.	VVahre	s V	olum.	No.	Temp.	VVahr	es	Volum.
110.	- comp.	Beobachte	et.	Berechn.	1.0.	тетр.	Beobacht	et.	Berechn.
1	00,9	0,999978	D	0,999951	16	130,8	1,000568	C	1,000529
2	1,6	0,999902	B	0,999922	17	15 ,0	1,000706	D	1,000695
3	2,1	0,999923	C	0,999906	18	15 ,6	1,000841	C	1,000784
4	5,2	0,999885	D	0,999886	19	16,3	1,000927	D	1,000894
5	5 ,6	0,999865	B	0,999894	20	17 .4	1,001057	B	1,001078
6	6,1	0,999906	D	0,999906	21	18 ,6	1,001256	D	1,001294
7	6,3	0,999899	C	0,999912	22	18 ,6	1,001298	C	1,001294
8	7,2	0,999953	D	0,999946	23	19,2	1,001419	D	1,001409
9	8,5	0,999994	B	1,000016	24	19,8	1,001496	D	1,001527
10	8,6	1,000007	C	1,000022	25	21,2	1,001805	D	1,001819
11	9,1	1,000081	D	1,000055	26	21,8	1,001989	C	1,001950
12	11,2	1,000215	D	1,000232	27	22,2	1,002043	B	1,002040
13	11,9	1.000317	C	1,000304	28	24 .0	1,002421	D	1,002464
14	12.7	1,000352	B	1,000393	29	24 ,5	1,002618	C	1,002588
15	13,5		D	1,000491	1	12.4			Street Control

34) Aus den Beobachtungen für 25 bis 50° folgt, wenn man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus den Beobachtungen 30 bis 34, aus 35 bis 40, und aus 41 bis 46 nimmt, die Formel:

 $V=1-0,000065415t+0,0000077587t^2-0,000000035408$  (II) (Lgg. 0,81567-5 0,88979-6 0,54911-8) welche die Beobachtungen in folgender Uebereinstimmung wiedergiebt:

No. Temp.		Wahres Volum.			No.	Temp.	Wahres Volum.		
110.	Tomp.	Beobach	itet.				Beobacl	ıtet.	Berechn.
31	28,2	1,003284 1,003551 1,004840	D C B –	1,003276 1,003531 1,004821	33 34 35	33°,7 34 ,0 34 ,1	1,005208 1,005352 1,005408	C - B -	1,005252 1,005353 1,005387

No	Temp.	VValures V	olum.	um. No.		Wahres Volum		
	i ciup.	Beobachtet	Berechn.		. cinp.	Beobachtet.	Bes	
37 38 39 40	39 ,4 39 ,5 40 ,9 42 ,7	1,007326 D— 1,007304 C + 1,007926 C —	1,007301 1,007339 1,007881 1,008596	43 44 45 46	47 ,7 48 ,3 49 ,6	1,009993 D+ 1,010708 D- 1,011022 C- 1,011438 C+ 1,011558 B+	1,01 1,01 1,01	

35) Aus den Beobachtungen für 50 bis 75° folgt, we man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungleichungen aus den Beobachtungen 47 bis 52, aus 52 \( \) 57, und aus 58 bis 63 nimmt, die Formel:

$$V=1+0,00005916t+0,0000031849t^2+0,0000000072848t^3$$
 (H (  $Lgg$ .  $0,77203-5$   $0,50310-6$   $0,86242-9$  )

welche die Beobachtungen in folgender Uebereinstimmun wiedergiebt:

No.	Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	remp.	Beobachtet.	Berechn.		20.00	Beobachtet.	Berechn.	
47		1,011721 D+				1,017597 C+		
48	53 ,5 55 ,5	and the best feet of the			63 ,7 65 ,8	1,018504 D+ 1,019914 D-		
50	56,2	a local store or local little			67 ,7	1,021040 C -		
51	57 ,7	1,015428 D+			69 ,0	1,021792 B-	1,021638	
52	57,8	1,015560 B-			73 ,0	1,024086 C+		
53	59,5				73,1	1,024002 D+		
54	60,5	1,016512 B +			73 ,7	1,024313 B+	1,024576	
55	60,7	1,017157 D-	1,016955				18.70	

36) Aus den Beobachtungen für 75° bis 100° und weiter folgt, wenn man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus den Beobachtungen 64, 65, 66, 67, 71, 72; aus 68, 69, 70, 73, 74, 75, 77, 78; und aus 76, 79, 80, 81, 82, 83 nimmt, die Formel:

$$1+0,00008645t+0,0000031892t^2+0,0000000024487t^3$$
 (IV) (Lgg.  $0,93676-5$   $0,50368-6$   $0,38893-9$ )

welche die Beobachtungen in folgender Uebereinstimmung wiedergiebt:

No	Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
1107	· cmp		Berechn.		remp.		Berechn.	
64	750,6	1,025864 D-	1,025820	74	860,9	1,033051 D+	1,033202	
65	77,7	1,027020 D+	1,027120	75	87 ,6			
66	78,8	1,027966 C -	1,027813	76	89 ,6	1,035324 C -	1,035111	
67	79,1	1,028083 B -	1,028005	77	93 ,6	1,037907 C+	1,038041	
68	79,1	1,028139 D -	1,028005	78	93,9	1,038075 B+	1,038265	
69	81,8	1,029907 D -	1,029751	79	94,1	1,038609 B -	1,038415	
70	82.6	1,030395 D-	1,030280	80	95 ,6	1,039793 B -	1,039551	
71	83,2	1,030660 C+	1,030678	81	100 ,1	1,042761 B+	1,043064	
72	84 ,9	1,031667 B+				1,042991 B+		
73	85 ,3	1,031970 D+	1,032099	83	101 ,3	1,043993 B+	1,044028	

37) In wiefern meine Resultate und die früherer Beobachter übereinstimmen, ergiebt sich aus folgender Uebersicht, wo ich die Resultate Hällström's (diese Annalen Bd. 1, S. 168), Muncke's (Gehler's Wörterbuch Bd. 4, S. 1492), Despretz's (Ann. de chim. et de phys. T. LXX, p. 24 u. 47), Pierre's (dieselben, 3<sup>me</sup> Serie, T. XV, p. 348 ff.) und die meinigen vergleiche. Das wahre Volum des Wassers (das bei 0° immer = 1 gesetzt) ist

bei 25° bei 50° bei 75° bei 100° nach Kopp:

F. I: 1,002715 F. II: 1,011700 F. III: 1,025425

F. II: 1,002661 F. III: 1,011831 F. IV: 1,025456 F. IV: 1,042986 nach Despretz:

1,002805 1,011921 1,025490 1,043017 nach Muncke:

1,024654

1,042928

1,011591

nach Hällström:

1,002540

1,002786

Folgende Bestimmungen von Pierre habe ich auf's Gerathewohl herausgegriffen, und für die zugehörigen Temperaturen nach meinen Formeln die Volume berechnet:

	21°,24	39°,02	60°,10	97°,72
Pierre	:			-
	1,001888	1,007209	1,017187	1,042033
Kopp:				

F.1: 1,001828 F.II: 1,007157 F.III: 1,016641 F.IV: 1,041187

38) Aus den oben nach meinen Beobachtungen berechneten Formeln ergiebt sich folgende Tabelle für das Volum

des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (das V für 25° habe ich nur nach Formel I bestimmt, weil zur leitung der Formel II nur wenige Boobachtungen nab 25° benutzt wurden; das für 50° angegebene Volu das Mittel der Ergebnisse von Formel II und III, und für 75° das Mittel von III und IV):

Temp.	VVahres Volum.	Temp.	Wahres Volum.	Тетр.	Wahres Volum.
0°	1,000000	14°	1,000556	40°	1,007531
1	0,999947	15	1,000695	45	1,009541
2	0.999908	16	1,000846	50	1,011766
3	0,999885	17	1,001010	55	1,014100
4	0.999877	18	1,001184	60	1,016590
5	0,999883	19	1,001370	65	1,019302
6	0,999903	20	1.001567	70	1.022246
7	0.999938	21	1.001776	75	1,025440
8	0,999986	22	1,001995	80	1.028581
9	1,000048	23	1.002225	85	1,031894
10	1,000124	24	1.002465	90	1,035397
ii	1.000213	25	1.002715	95	1,039094
12	1,000314	30	1,004064	100	1,042966
13	1,000429	35	1,005697		-,

39) Das specifische Gewicht des Wassers bei 0° =1 gesetzt, ist das specifische Volum desselben

bei  $0^{\circ} = 9$  (für A. G. H=1) oder = 112,5 (A. G. O=100), bei  $100^{\circ} = 9{,}387$  - - 117,33 - -

# Holzgeist (Methyloxydhydrat; $C_2H_4O_2$ ).

40) Holzgeist, welcher schon einmal nach Kane's Methode behandelt worden war, reinigte ich noch einmal nach derselben, und zwar setzte ich das Erhitzen mit Chlorcalcium im Wasserbad, unter heftigem Kochen des Wassers, lange fort. Die rückständige krystallinische Verbindung von Chlorcalcium und Holzgeist wurde durch Destillation mit Wasser zerlegt, das Destillat wiederholt mit Aetzkalk zusammengebracht und davon abdestillirt, bis frischer Aetzkalk in dem Destillat nicht mehr zerfiel.

0,2140 Substanz von der letzten Rectification gaben mir bei der Analyse 0,2936 Kohlensäure und 0,2373 Wasser; 0,2637 Substanz 0,3633 Kohlensäure und 0,2994 Wasser; d. i.:

ī		Gefu	nden.	Berechnet nach C2H4O2	
	Kohlenstoff	37,42	37,57	37,50	
	Wasserstoff	12,32	12,62	12,50	
	Sauerstoff	50,26	49,81	` <b>50,00.</b>	

41) Bei der Siedepunktsbestimmung war der (corr.) B.St.  $=743^{mm},9.$ 

> Corr. f. d. Reduc. auf Scale. 760mm B. St.

> > 650,7

Das Thermometer b, mit der Kugel in der Flüssigkeit, zeigte schwankend am constantesten 64,9

64,7 bis 65°,1 65, t

(Die Flüssigkeit kochte ziemlich ruhig, ohne starkes Sto-(sen.)

Mit der Kugel im Dampf (aber nicht vollkommen constant, sondern auch etwas zitternd) 64,7

64,9 65%,5

Nach dieser Beobachtung ist der Siedepunkt des Holzgeists für 760 Mm. B. St. 65°,5. Frühere Beobachtungen von Dumas und Péligot, Kane, mir selbst (Ann. d. Chém. und Pharm., Bd. 55, S. 195) und Pierre, gaben folgende Resultate (wo nichts Anderes bemerkt ist, tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit selbst), denen ich die Reduction auf 760 Mm. B.St. beifüge:

(uncorr.) B. St						
Dum. u. Pél.	66°,5	761 N	Im. (Quecksilber zugegen)	66,5		
Kane	60	744		60,6		
Kp. (früher)	66,0	<b>752</b>	(Platin zugegen)	66,3		
-	65 ,5	-	(Platin u. Kohle zugegen)	65,8		
-	65 ,0	-	(im Dampf)	65,3		
Pierre	66 ,3	759	(Glasstücke zugegen)	66,3		

Keine dieser Beobachtungen ist, meines Wissens, für die herausragende Thermometerröhre corrigirt.

42) Die Ausdehnung des Holzgeists untersuchte ich in zwei Versuchsreihen:

Erste Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer E. , Poggendorss's Annal. Bd. LXXII.

No.	Temp.	Scheinh Vol	No.	Temp.	Scheinb	•
1	()0,0	4682,7	9	28°,2	4832,6	Τ
2	3,3	4698,7	10	31,4	4450,7	i i
3	7,1	4718,5	11	38,3	4889,7	1
4	13 ,6	4753,0	12	38,8	4892,5	1
5	14.8	4759.5	13	39 ,7	4898,1	!
6	19,8	4786,1	14	40 5	4903,0	1
7	23,4	4806,2	15	41.3	4906.9	١.
8	27,1	4826,8				

Mit einer kleineren Quantität Holzgeist wurde webeobachtet:

16 17 18	38°,7 42 ,3 42 ,9	4731,6 4751,7 4755,4	-	22 23 24	59°,9 <b>61 ,3</b> <b>63 ,5</b>	4858,3 4866,1 4879,6	王
19	42,9	4754,8	17	25	66,8	4900,5	I
20 21	44 ,2 53 ,0	4762,3 4815,9	±				}

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen de Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 7 b. 15, und aus den Combinationen 16 und 21, 17 und 25, 18 und 23, 19 und 24, und 20 und 25, so erhält man füdas scheinbare Volum des Holzgeistes im Dilatometer E die Formel:

 $\mathfrak{B}=4681,6+5,25105\ t+0,0004860\ t^2+0,00011397\ t^3$  oder das Volum bei  $0^\circ=1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00112163 t + 0.00000010381 t^2 + 0.000000024344 t^3$$
 (1) (Lgg. 0.04985 - 3 0.01625 - 7 0.38640 - 8).

Wie diese Formel die Beobachtungen ausdrückt, ersieht man aus folgender Zusammenstellung, wo die vorher angeführten Beobachtungen jetzt gleichfalls auf 4681,6 bei 0° als Einheit bezogen, d. h. durch diese Zahl dividirt sind:

No.	Temp.	Scheinbare	Scheinbares Volum		Temp.	Schein	bares	Volum
		beobacht.	berechn.		- tap	beobacht.		berechn.
1 2 3 4 5 6	0°,0 3,3 7,1 13,6 14,8 19,8 23,4	1,00024 1,00365 1,00788 1,01525 1,01664 1,02232 1,02661	1,00000 1,00370 1,00798 1,01533 1,01670 1,02244 1,02662	9 10 11 12 13 14 15	28°,2 31 ,4 38 ,3 38 ,8 39 ,7 40 ,5 41 ,3	1,03225 1,03612 1,04445 1,04505 1,04624 1,04729 1,04812	F1 1+1	1,03226 1,03607 1,04448 1,04510 1,04621 1,04722
8	27 ,i	1,03101	1,03096	"	41,0	1,04012	_	1,04821

Die Uebereinstimmung der Rechnung und der Beobachtung bei denjenigen Versuchen, wo sich eine kleinere Quantität Holzgeist in dem Dilatometer befand, ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

Es verhalten sich die scheinbaren Volume

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechn.
16 (-) und 21 (-) 17 (-) - 22 (-) 18 (+) - 23 (-) 19 (+) - 24 (+) 20 (+) - 25 (+)	38°,7 und 53°,0 42 ,3 - 59 ,9 42 ,9 - 61 ,3 42 ,9 - 63 ,5 44 ,2 - 66 ,8	1,04498 1,04947 1,05023 1,05023 1,05188	1,06361 1,07301 1,07468 1,07780 1,08240	1,06336 1,07279 1,07476 1,07787 1,08264

43) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer D.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
1	0°,0	4685,3	9	270,7	4833,4	
2	3,3	4702,2	10	31 ,0	4851,4	ŀ
3	7 ,0	4721,4	11	36 ,5	4881.3	_
4	13 ,4	4755,0	12	39 ,7	4901,1	-
5	14,6	4761,9	13	40,3	4904,1	+
6	19,5	4787,8	14	43 ,4	4923,0	<b>—</b>
7	23,0	4806,8	15	45 ,4	4933,6	+
8	26.7	4827.4		,	,-	1 '

Mit einer kleineren Quantität Holzgeist wurde weiter beobachtet:

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 15; und aus den Combinationen 16 und 21, 17 und 22, 18 und 23, 19 und 24, 20 und 25, und 20 und 26, so erhält man für das scheinbare Volum des Holzgeists im Dilatometer D die Formel:

 $\mathfrak{V} = 4684,4 + 5,3440 t - 0,003359 t^3 + 0,00014617 t^3$  oder das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

1 + 0,0011408 
$$t$$
 = 0,00000071705  $t$ <sup>2</sup> + 0,000000031203  $t$ <sup>3</sup> ( $L_{RR}$ . 0,05721 - 3 0.85555 - 7 0,49419 - 8).

Die Resultate dieser Formel sind, in gleicher We wie oben mit den Beobachtungen verglichen:

No	Temp.	Scheinbares Volum		No	Temp.	Scheinb	ares	Volum
2,10.	remp.	beobacht.	berechn.	1,0.	o. 1 emp.	beobacht.		berecht
1	0,0	1.00019	1,00000	9	270,7	1.03181		1.0317
2	3,3	1,00380	1,00375	10	31,0	1,03565		1,03566
3	7,0	1,00790	1,00796	111	36 ,5	1,04203	-	1,04220
4	13,4	1,01507	1,01524	12	39,7	1,04626	-	1,04611
5	14,6	1,01654	1,01660	13	40,3	1,04690	+	1,04695
6	19,5	1,02207	1,02221	14	43,4	1,05093	-	1,05071
7	23,0	1,02613	1,02624	15	45 ,4	1,05320	+	1,05323
8	26,7	1,03053	1,03054	1	1	1,000761	1	

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	<b>Z</b> 1	1
			beobacht.	berechn.
16 (-) und 21 (-) 17 (-) - 22 (-) 18 (+) - 23 (+) 19 (-) - 24 (+) 20 (+) - 25 (+) 20 (+) - 26 (+)	44°,0 und 59°,8 46',4 - 60',2 47',3 - 61',6 48',1 - 62',2 52',4 - 62',8 52',4 - 69',0	1,05146 1,05451 1,05566 1,05668 1,06230 1,06230	1,07258 1,07330 1,07483 1,07540 1,07654 1,08516	1,07233 1,07289 1,07484 1,07570 1,07654 1,08555

44) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers E, für das wahre Volum des Holzgeists die Formel:

$$V=1+0.00114491\ t+0.00000012992\ t^2+0.000000024346\ t^3$$
 (1) (Lgg.  $0.05878-3$   $0.11368-7$   $0.38643-8$ ) und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $D$ :

$$V = 1 + 0.0011638 t - 0.00000069084 t^2 + 0.0000000031187 t^3$$
 (II) (Lgg.  $0.06588 - 3$   $0.83938 - 7$   $0.49398 - 8$ ).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0.00115435 t - 0.00000028046 t^2 + 0.000000027766 t^3$$
 (III) (Lgg.  $0.06234 - 3$   $0.44787 - 7$   $0.44352 - 8$ )

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das im Mittel gefundene wahre Volum für den Holzgeist:

Tem-	· VV	un).	Tem-	W V	ahres Volu	ım.	
perat.	1.	11.	III(Mittel)	perat.	l.	II.	III (Mitt.).
0	1,00000	1,00000	1,00000	35	1,04127	1,04122	1,04124
5	1,00572	1,00580	1,00576	40	1,04757	1,04745	1,04751
10	1,01148	1,01160	1,01154	45	1,05400	1,05381	1,05391
15	1,01728	1,01741	1,01734	50	1,06061	1,06036	1,06049
20	1,02314	1,02325	1,02319	55	1,06741	1,06711	1,06726
25	1,02908	1,02916	1.02912	60	1,07443	1,07408	1,07425
30	1,03513	1,03513	1,03513	65	1,08166	1,08129	1,08147

Die zwei, mit ganz verschiedenen Apparaten ausgeführten Versuchsreihen geben also sehr genügend übereinstimmende Resultate. Aber die Ausdehnung, welche ich für den Holzgeist gefunden habe, weicht bedeutend von derjenigen ab, wie sie Pierre ermittelt hat. 1 Volum bei 0° erfüllt nämlich

	bei 35°	bei 65°
nach meiner Formel III	1,04124	1,08147
nach Pierre's Formel ')	1,04380	1,08617.

Die Differenz beider Bestimmungen entspricht in der Nähe des Siedepunkts des Holzgeistes 3°,2 Temperaturdifferenz, d. h. 1 Volum bei 0° erfüllt nach Pierre's Formel bei 65° den Raum, welchen es nach meiner Formel III bei 68°,2 erfüllt.

45) Das specifische Gewicht des Holzgeistes fand ich: mit App. I 0,80306 für 16°,9

- - II 0,80308 - -

ı

Im Mittel 0,80307 für 16°,9, d.i. reducirt: 0,81796 für 0°.

Frühere Bestimmungen des specifischen Gewichts des Holzgeistes sind:

 Dumas u. Péligot:
 0,798 für 20°;
 d. i. reduc.:
 0,8155 für 0°

 Deville:
 0,807 - 9;
 - - 0,8153 - 

 Kopp (früher)
 0,7938 - 25;
 - - 0,8147 - 

 Pierre
 0,8207 - 0;
 - - 0,8207 - 

+ 0,000000009111344 t3.

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys., 3me Serie, T. XV, p. 358. Sie ist:  $V = 1 + 0,001185569707407 t + 0,000001564932615 t^2$ 

Am vergleichbarsten unter diesen Bestimmungen sind von Pierre und meine neuere. Sie differiren um 0,3 Pr

Nach meiner neueren Bestimmung des spec. Gewic und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Holzgeists bei 0" 39,122 (für A. G. H=1) od. 489,03 (für A. G. O=10 brei 65°,5 42,338 - - - - - 529,22 - - - -

## Alkohol (Weingeist, Aethyloxydhydrat; C4H6O2).

46) Käuflichen, sogenannten absoluten Alkohol liefs ich mit frischgeschmolzenem Chlorcalcium mehrere Tage hindurch zusammenstehen, und destillirte dann im Wasserbade sehr wenig davon ab. Das Destillat wurde als » Alkohol A « bezeichnet; 0,355 desselben gaben mir bei der Analyse 0,667 Kohlensäure und 0,416 Wasser, d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C4 H6 O2.
Kohlenstoff	51,24	52,17
Wasserstoff	13,02	<b>13,04</b> .
Sauerstoff	35,74	34,79.

Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 742, 7, zeigte Thermometer 6

corr. für die Reduc. auf 760 B.St.

mit der Kugel in der Flüssigkeit (unter Stößen und zitternd) mit der Kugel im Dampf,

sehr constant

78,1 bis 78,5 78,4 bis 78,8 **79,0 bis 79,4**77,5 77,8 78°,4.

47) Die Ausdehnung dieses Alkohols wurde in Einer Versuchsreihe, mittelst Thermometer 9 und Dilatometer D, bestimmt.

No.	Temp.	Scheinb. Volum	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	4683,3	5	14°,7	4752,9
2	7,0	4716,0	6	18 ,1	4769,8
3	8,4	4722,8	7	20 ,9	4784,5
4	11,5	4737,5	8	23 ,2	4795,9

i	No.	Temp.	Scheinb. V	olum.	No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
] -	9	24°.6	4802.9		13	40°,8	4887.7	+
1	10	34 ,5	4855,1	1 - 1	14	43 ,0	4901,7	<u> </u>
	11	35 ,7	4861,2	1 - 1	15	44 ,3	4907,6	+
	12	39.5	4881.3	1 + 1	16	50.3	4942.1	1 4

Mit einer kleineren Quantität Alkohol wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb.	olum.	No.	Тетр.	Scheinb.	Volum.
17 18 19 20 21 22 23 24	47°,8 48 ,2 50 ,1 51 ,9 53 ,1 55 ,8 59 ,0 61 ,0	4700,8 4703,3 4713,9 4722,8 4728,7 4744,0 4763,5 4774,1	++-	25 26 27 28 29 30	68°,8 70 ,5 74 ,1 76 ,1 77 ,0 79 ,3	4822,0 4831,2 4854,7 4866,1 4873,2 4867,2	+ + +

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 16, und aus den Combinationen 17 und 25, 18 und 27, 19 und 29, 20 und 24, 21 und 26, 22 und 28, 23 und 29, und 24 und 30, so findet man für das scheinbare Volum des Alkohols A im Dilatometer D die Formel:

 $\mathfrak{B} = 4682,9 + 4,7089 t + 0,0052775 t^2 + 0,000069272 t^3$  oder das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00100556 t + 0,0000011270 t^2 + 0,000000014793 t^3$$
 (A) (Lgg. 0,00241 - 3 0,05192 - 6 0,17005 - 8).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp	Scheinbares Volum		N.	Temp.	Scheinbares Volum		Volum
		beob.	berechn.		Temp.	beob.	Q.	berechn.
1	0,0	1,00009	1,00000	9	240,6	1,02563	-17	1,02564.
2	7,0	1,00707	1,00711	10	34 ,5	1,03677	_	1,03664
3	8,4	1,00852	1,00854	11	35 ,7	1,03807	_	1,03801
4	11,5	1,01166	1,01173	12	39 ,5	1,04237	+	1,04239
5	14 ,7	1,01495	1,01507	13	40,8	1,04373	+	1,04391
6	18,1	1,01856	1,01865	14	43,0	1,04672	-	1,04651
7	20,9	1,02170	1,02164		44,3	1,04798	+	1,04805
8	23 ,2	1,02413	1,02413	16	50,3	1,05535	+	1,05531

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu		
			beobacht	berecha.	
17 (-) und 25 (-) 18 (-) - 27 (-) 19 (-) - 29 (-) 20 (+) - 24 (+) 21 (+) - 26 (+) 22 (+) - 28 (+) 23 (-) - 29 (-) 24 (+) - 30 (+)	47°,8 und 68°,8 48°,2 - 74°,1 50°,1 - 77°,0 51°,9 - 61°,0 53°,1 - 70°,5 55°,8 - 76°,1 59°,0 - 77°,0 61°,0 - 79°,3	1,05226 1,05275 1,05507 1,05730 1,05878 1,06219 1,06629 1,06889	1,07939 1,08664 1,09072 1,06878 1,08173 1,08953 1,09085 1,09421	1,07933 1,08672 1,08688 1,06888 1,08167 1,08957 1,0988 1,09421	

48) Der im vorstehenden untersuchte Alkohol A schien nach der Analyse noch etwas Wasser zu enthalten; um ganz wasserfreien darzustellen, wurde wiederum käuflicher sogenannter absoluter Alkohol mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium digerirt, und dann in einem Kolben destillirt, dessen langer Hals nahe an den Bauch des Kolbens verengt, hier mit etwas Drahtgeflecht lose verschlossen und mit Stücken von frisch geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt war. Ueber diese mußten die Dämpfe des Alkohols hinstreichen (es wird auch viel von ihnen zurückgehalten). Das Destillat wurde als Alkohol B bezeichnet; 0,2559 desselben gaben mir bei der Analyse 0,4843 Kohlensäure und 0,3018 Wasser. Das ist:

	Gefunden.	Berechnet nach C4 H6 O2.		
Kohlenstoff	51,62	52,17		
Wasserstoff	13,10	13,04		
Sauerstoff	35,28	34,79.		

49) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 748\*\*\*,0, zeigte das Thermometer 6

		Corr. f. d. Scale.	Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B.St.	
mit der Kugel in der Flüs- sigkeit, zitternd, manch- mal selbst hüpfend	78°,1 bis 78,5	78,4 bis 78,8	78,8 bis 79,2	
mit der Kugel im Dampf, nahe eine Viertelstunde lang ganz constant	77,7	78,0	78,4	

Nach dieser Beobachtung (deren Endresultat ganz mit dem an Alkohol A erlangten übereinstimmt) ist der Siede-

punkt des Alkohols für 760 Mm. B.St. also 78°,4. — Frühere Beobachtungen, die ich wieder auf 760 Mm. B.St. reducire (bei allen befand sich die Thermometerkugel in der Flüssigkeit), ergaben:

		(uncorr.) B.St.	Reducirt.
Dumas und Boullay	76°	745 Mm.	76°,6
Gay-Lussac	78,4	760	78 ,4
Pierre	78,3	<b>758</b>	78 ,4
Yelin	77 ,3	<b>722</b>	78 ,7
Kopp (früher)	78 ,8	<b>752</b>	79 ,1.

Keine dieser Beobachtungen ist, meines Wissens, für die herausragende Thermometerröhre corrigirt.

50) Die Ausdehnung des Alkohols B untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer D:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
1	0°,0	4687,8	9	260,2	4816,7	
2	5,3	4713.1	10	32,0	4845,9	l _
3	7,1	4721,8	11	36 ,1	4867,9	l —
4	12,8	4749,2	12	38,5	4880,4	1+
5	15 ,1	4760,7	13	40 ,8	4892,9	1 🕂
6	18,3	4776,3	14	43 ,4	4908,1	<u>-</u>
7	20,6	4787,9	15	44 ,9	4915,2	1+
8	23.3	4801.8	16	47.9	4932,8	1 +

Mit einer kleineren Quantität Alkohol wurde weiter beobachtet:

17 18 19 20 21 22 23	45°,9 46 ,9 47 ,4 48 ,8 52 ,2 55 ,4 56 ,9	4703,7 4710,5 4712,7 4718,7 4737,5 4756,9 4764,2 4792,8	- 1+1+1+	25 26 27 28 29	62°,8 69 ,7 75 ,0 77 ,6 79 ,8	4800,2 4840,1 4874,8 4890,0 4904,5	=   =
24	61,6	4792,8	-				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 16, und aus den Combinationen 17 und 24, 18 und 24, 19 und 23, 20 und 25, 21 und 26, 22 und 27, 23

und 28, und 23 und 29, so findet man für das seh bare Volum des Alkohols B im Dilatometer D die Fort

$$\mathfrak{V} = 4687.8 + 4.7581 \, t + 0.0031000 \, t^2 + 0.000088942 \, t^3$$
 oder das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00101498 t + 0.00000066129 t^2 + 0.000000018973 t^3$$
 (1) (Lgg.  $0.00646 - 3$   $0.82039 - 7$   $0.27814 - 8$ ).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie in her mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Тетр.	Scheint	oares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		<b>Volum</b>
	reizp.	heob.		berechn		. с.шр.	beob.		bereeks.
1	0°,0	1,00000		1,00000	9	260,2	1,02750		1,02736
2	5.3	1,00540		1,00546	10	32,0	1,03373	-	1,03378
3	7,1	1,00725		1,00725	11	36 ,1	1,03842	_	1.03830
4	12.8	1,01310		1,01314	12	38.5	1,04108	+	1.04114
5	15.1	1.01555		1,01555	13	40.8	1.04375	1	1.04380
6	18,3	1.01888		1,01891	14	43,4	1,04699	<u>-</u>	1.04685
7	20,6	1,02135		1.02136	15	44 ,9	1.04853	+	1.04862
8		1,02432		1,02424	16	47,9	1,05226	🕂	1,05223

#### Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechn.
17 (-) und 24 (-)	45°,9 und 61°,6	1,04981	1,06970	1,06946
18 (-) - 24 (-)	46',9 - 61',6	1,05101	1,06937	1,06946
19 (+) - 23 (+)	47',4 - 56',9	1,05162	1,06311	1,06339
20 (-) - 25 (-)	48',8 - 62',8	1,05330	1,07149	1,07105
21 (+) - 26 (+)	52',2 - 69',7	1,05748	1,08038	1,08037
22 (-) - 27 (-)	55',4 - 75',0	1,06149	1,08780	1,08784
23 (+) - 28 (+)	56,9 - 77,6	1,06339	1,09147	1,09 <b>159</b>
23 (+) - 29 (+)	56,9 - 79,8	1,06339	1,09471	1,09 <b>484</b>

### 51) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer E:

No.	Temp.	Scheinb. Volum	No.	Temp.	Scheinb. V	olum.
1	00,0	4683,8	9	26°,0	4811,9	
${f 2}$	5,5	4709,5	10	32 ,7	4847,4	l —
3	7,3	4718,0	11	36,9	4869,8	-
4	12,9	4745,1	12	38 ,6	4877,9	+
5	15,2	4756,7	13	41,0	4892,1	<u>-</u>
6	18,2	4771,8	14	43 ,0	4901,8	+
7	20,4	4783,3	15	45 ,4	4915,9	1 +
8	23,2	4797,0	]	•	1	1

Mit einer kleineren Quantität Alkohol wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb.	Volum.	No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
16 17 18 19 20 21 22 23	46°,5 47,0 51,3 52,3 52,9 55,6 57,7 58,7	4707,2 4710,6 4731,7 4739,3 4740,9 4758,1 4769,8 4774,8	-+ -+ - <b>-</b>	24 25 26 27 28	65°,5 66 ,9 68 ,1 74 ,4 76 ,0	4813,9 4824,6 4830,0 4872,1 4879,4	+ -+ +

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 15, und aus den Combinationen 16 und 21, 17 und 22, 18 und 24, 19 und 25, 20 und 26, 21 und 27, 23 und 28, und 23 und 28 (letztere doppelt, um gleichviel Combinationen aus Maximum- und Minimum-Beobachtungen zusammenzubringen), so findet man für das scheinbare Volum des Alkohols B im Dilatometer E den Ausdruck:

$$\mathfrak{V} = 4682.6 + 4.8515 t + 0.002304 t^2 + 0.000089142 t^3$$
  
oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00103440 t + 0.00000049204 t^2 + 0.000000019035 t^3$$
 (B<sub>II</sub>)  
(Lgg. 0.01469 - 3 0.69200 - 7 0.27956 - 8)

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No	Temp.	Scheinbares	Volum	No.	Temp.	Schein	bares	Volum
110.	Temp.	beob.	berechn.		Tomp.	beob.		berechn,
1	0,00	1,00026	1,00000	9	260,0	1,02761		1,02755
2	5,5	1,00574	1,00570	10	32 ,7	1,03519	_	1,03503
3	7,3	1,00756	1,00759	11	36,9	1,03998	_	1,03980
4	12,9	1,01335	1,01346	12	38 ,6	1,04171	+	1,04175
5	15 ,2	1,01582	1,01588	13	41,0	1,04474	-	1,04455
6	18,2	1,01905	1,01910	14	43 ,0	1,04681	+	1,04690
7	20 ,4	1,02151	1,02146	15	45 ,4	1,04982	+	1,04975
8	23,2	1.02443	1,02450		1000			10000

#### Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wic	2u	
			beobacht	bereels
16 (-) und 21 (-) 17 (-) - 22 (-) 18 (+) - 24 (+) 19 (-) - 25 (-) 20 (+) - 26 (+) 21 (-) - 27 (-) 21 (+) - 28 (+)	46°,5 und 55°,6 47,0 - 57,7 51,3 - 65,5 52,3 - 66,9 52,9 - 68,1 55,6 - 74,4 58,7 - 76,0	1,05107 1.05169 1,05693 1,05817 1,05892 1,06230 3,06627	1,06244 1,06491 1,07529 1,07722 1,07882 1,08775 1,08963	1,0623 1,6649 1,6752 1,6757 1,67873 1,66782 1,66981

52) Die Formel A giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers D, für das wahre Volum des Alkohols A die Formel:

$$V = 1 + 0,00102853 t + 0,0000011501 t^2 + 0,000000014819 t^3$$
 (1) (Lgg.  $0,01222 - 3$   $0,06074 - 6$   $0,17082 - 8$ ).

Die Formel B<sub>I</sub>, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers D, für das wahre Volum des Alkohols B:

$$V = 1 + 0.00103795 t + 0.00000068461 t^{2} + 0.000000018988 t^{3}$$
 (II<sub>1</sub>)   
(Lgg. 0.01618 - 3 0.83545 - 7 0.27848 - 8)

und eben so die Formel  $B_{II}$ , corrigirt für die Glasausdebnung des Dilatometers E:

$$V = 1 + 0.00105768 t + 0.00000051612 t^2 + 0.000000019046 t^3$$
 (II<sub>2</sub>) (Lgg. 0.02436 - 3 0.71275 - 7 0.27980 - 8).

Diese Formeln ergeben (siehe die folgende Tabelle) die Ausdehnung für den Alkohol A und für den Alkohol B ganz gleich, so dass man aus ihnen das Mittel nehmen kann; es ist:

$$V = 1 + 0.00104139 t + 0.0000007836 t^2 + 0.000000017618 t^3$$
 (III) ( $L_{gg}$ .  $0.01761 - 3$   $0.89409 - 7$   $0.24596 - 8$ ).

Folgende Tabelle ergiebt die Endresultate der drei Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für den Alkohol:

	VV ahres Volum.					
	I.	П,.	II <sub>2</sub> .	III. (MitteL)		
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000		
5	1,00517	1,00521	1,00530	1,00523		
10	1,01043	1,01047	1,01065	1,01052		
15	1,01574	1,01578	1,01604	1,01585		

		Wahres Volum.						
		I.	П,.	112.	III. (Mittel.)			
	20	1,02115	1,02118	1,02151	1,02128			
	25	1,02666	1,02668	1,02706	1,02680			
	30	1,03229	1,03227	1,03270	1.03242			
	35	1,03805	1,03798	1,03847	1,03817			
	40	1,04393	1,04384	1,04436	1.04404			
	45	1,04996	1,04983	1,05039	1,05006			
	50	1,05616	1,05598	1,05655	1,05623			
	55	1,06252	1.06229	1,06290	1,06257			
-	60	1.06905	1.06884	1,06943	1,06910			
	65	1.07578	1,07557	1,07616	1,07584			
Ĺ	70	1,08271	1,08252	1,08310	1,08278			
	75	1,08986	1,08971	1,09027	1,08994			
-	80	1.09723	109714	1.09767	1.09735			

Frühere Bestimmungen der Ausdehnung des absoluten Alkohols, welche den hier mitgetheilten vergleichbar sind, rühren her von Muncke und von Pierre. 1 Volum Alkohol bei 0° erfüllt

	bei 35°	bei 75°
nach meiner Formel III	1,03817	1,08994
nach Pierre's Formel 1)	1,03890	1,08907
nach Muncke's Formel 2)	1,03849	1,08538.

Pierre's Resultate stimmen hiernach mit den meinigen sehr genügend überein; Muncke's hingegen differiren nahe bei dem Siedpunkte von den beiden andern bedeutend. Muncke's Formel ist aus Beobachtungen zwischen — 15° und + 65° abgeleitet; sie giebt die Ausdehnung für höhere Temperaturen offenbar unrichtig an, denn die durch sie ausgedrückte Curve hat bei etwa 55° einen Wendepunkt, und ist für höhere Temperaturen gegen die Abscissenlinie concav. (Ich gebe den Wendepunkt nur annähernd, wie er aus der am angeführten Orte mitgetheilten Tabelle von Muncke folgt, da eine genauere Ermittlung unnöthig ist.)

53) Das specifische Gewicht des Alkohols A fand ich

<sup>1)</sup> Pierre am angeführten Orte, S. 354; seine Formel ist: V=1+0,001048630106063t+0,000001750990620t<sup>2</sup>
+0,000000001345183t<sup>3</sup>.

Muncke in Gehler's Wärterbuch, Bd. 10, S. 923; seine Formel ist
 V=1+0,0010151148 t+0,0000030884 t<sup>2</sup> - 0,0000000192458 t<sup>3</sup>.

mit App. I 0,79906 bei 14°,8
- - II 0,79895 - -

Im Mittel 0,79900 bei 14°,8; d. i. reducirt: 0,81087 bei

Das specifische Gewicht des Alkohols B fand ich mit App. I 0,79822 bei 14°,0

- II 0,798**20 -**

Im Mittel 0,79821 bei 14°,0; d. i. reducirt: 0,80950 bei 6

Diese letztere Bestimmung betrachte ich auf Grund & Analyse als die richtigere, und lege sie der unten folges den Bestimmung des specifischen Volums zu Grund.

Frühere Bestimmungen des specifischen Gewichts des Alkohols sind 1):

Muncke 0,8062 bei 0°; d. i. reduc.: 0,8063 bei 0° Meissner 0.791 - 20 ; - -0,8066 -Dumas u. Boullay 0,7925 - 18; - -0,8067 0.79235 - 17.9; -Gay-Lussac 0,8075 -Kopp (früher) 0,7996 - 15 ; d.i. 0,8117 Pierre 0 : - -0.8151 - -0.8151 -

Der Alkohol, dessen specifisches Gewicht ich früher bestimmte, war durch Digestion von käuslichem sogenannten absoluten Alkohol mit Chlorcalcium und Rectification bereitet worden; ich hatte keine Analyse desselben gemacht. Die neuere, vom Alkohol B erlangte Bestimmung muß ich für zuverlässiger halten. Sie stimmt mit den Resultaten der meisten früheren Beobachter gut überein; Pierre's Angabe weicht mehr von diesen ab, sie differirt von Muncke's, Meisner's, Dumas's und Boullay's Bestimmungen um etwa 1 Procent.

Nach meiner neueren Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Vol. des Alkohols bei 0° 56,825 (für A. G. H=1) od. 710,32 (für A. G. O=100) bei 78°,4 62,222 - - - - 777,77 - - - -

(Schlus im nächsten Heft.)

<sup>1)</sup> Die Angaben von Muncke und von Gay-Lussac beziehen sich auf Wasser von der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums als Einheit.

#### II. Fortgesetzte magnetische Versuche; von Paul VV olfgang Haecker in Nürnberg.

Die Gleichung für die Anziehungskraft der magnetischen Masse und für die Tragkraft der Magnete, welche ich in einer früheren Abhandlung in dieser Zeitschrift ') mittheilte, nämlich:

 $\mathbf{a} = a \cdot \sqrt[3]{p^2} \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \cdot (1)$ 

wo z die Tragkraft der Magnete, p die Masse und a die Tragkraft der Gewichtseinheit bedeutet, ist allgemein. Aus diesem Grunde ist die von mir angegebene Gleichung für die Schwingungsdauer, nämlich:

 $t = c \cdot \mathring{/} p \cdot \mathring{/} l \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$ 

wo t die Schwingungsdauer, p die Masse, l die Länge und c die Schwingungsdauer eines Magnetstabes von der Gewichts- und Längeneinheit bedeutet, und welche hier ein baierisches Loth und ein französischer Zoll ist, nicht allgemein.

Man kann aber obige Gleichung (II) auf eine andere Form bringen, wenn man statt der Masse das Volumen setzt, wodurch man erhält:

 $t = c \cdot \sqrt{l \cdot \sqrt[3]{w}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$ 

wo t die Schwingungsdauer, l die Länge, w den Querschnitt und c die Schwingungsdauer eines Cubus von der Volumeneinheit bedeutet, aus welcher Gleichung sich die Abhängigkeit der Schwingungsdauer vom Querschnitt leichter erkennen läßt. Da aber diese Gleichung nur innerhalb gewisser Gränzen richtige Werthe giebt, so wurden, um zur Kenntniß dieser Gränzen zu gelangen, folgende Versuche angestellt. Es wurde untersucht, welchen Einsluß die Vergrößerung der Querschnitte bei unveränderter Länge auf die Schwingungsdauer ausübt, und um ein ganz allgemeines Resultat zu erhalten, so wurde die Form des Cubus gewählt.

<sup>1)</sup> Annalen, Bd. 57, S. 321 und Bd. 62, S. 366.

Zu diesem Zwecke wurden 37 Platten, im Gewicht 303 Loth, magnetisirt. Die Länge und Breite dersel war 22 Linien; sie bildeten daher ein Quadrat, und wa von ziemlich gleicher Dicke. Die mittlere Schwingen dauer der einzelnen Platten war, wenn man sie auf Kante stellte, 2,66 Secunden, liess man sie aber der F che nach schwingen, 3,76 Secunden, es verhält sich dah die erstere Schwingungsdauer zu der letzteren, wenn b d Breite bezeichnet, wie l zu  $\sqrt[l]{l^2+b^2}$ . Die Schwingene dauer der einzelnen Platten variirte von 10 bis 1 Secunk Als nun diese 37 Platten aufeinandergelegt und fest zusas mengebunden waren, so erhielt ich einen magnetischen Kärper, welcher 22 Linien lang, 22 Linien breit und 16 Linien dick war. Meiner Absicht nach sollte er eigentlich ein Cubus werden; allein von den 49 Platten, welche ich dazu bestimmte, mussten 12 Stück wegen ungeeigneter Oulität weggelassen werden. Denn haben die Platten Stellen von ungleicher materieller Beschaffenheit, oder sind sie zu weich, so verrücken sich im ersten Fall ihre Pole, im zweiten werden dieselben sogar umgekehrt, ihre Kräfte werden daher negativ, und der Versuch wird dadurch ganz un-Die Schwingungsdauer sämmtlich aufeinandergelegter Platten war

#### 14,15 Secunden.

Multiplicirt man nun die Schwingungsdauer von 3,76 Secunden mit der Cubikwurzel von 37, so erhält man eine Schwingungsdauer von

#### 12,50 Secunden,

weicht. Nimmt man hiebei darauf Bedacht, dass durch das Auseinanderlegen so vieler Platten viele Zwischenräume entstehen, dass sie einen größeren Raum einnehmen als eine compacte Masse, berücksichtigt man, dass die Kräfte dieser Platten nicht vollkommen gleich waren, so wie die stärkere Torsion des Fadens, so ist-mit vieler Wahrscheinlichkeit dieser geringe Unterschied nur dem Einflus dieser Umstände

stände zuzuschreiben, und man sieht, dass die angegebene Gleichung für den Cubus ihren richtigen Werth giebt.

Es wurde nun untersucht, welchen Einsluss bei ein und derselben Masse die Verminderung der Querschnitte oder die Vergrößerung der Länge ausübe, wenn diese Dimensionen die gewöhnlichen Gränzen überschreiten. Zu diesem Endzwecke wurden vier Magnetstäbe von verschiedener Länge, alle von einerlei Gewicht, jeder 8½ Loth schwer, verfertigt, nämlich:

Länge.		Schwingungsdauer.	Tragkraft.	log c.	
No. 1.	6 Zoll	7,50	64 Loth	0,435	
<b>- 2.</b>	12 -	8,32	64 -	0,432	
- 3.	18 -	11,35	64 -	0,536	
- 4.	18 -	11,10	64 -	0,526.	

Die Tragkraft dieser Stäbe ist nur diejenige an einem Pole. Aus dieser Versuchsreihe ergiebt sich, dass alle Stäbe gleiche Tragkraft, mithin gleiche magnetische Anziehungskraft besitzen, bis auf den geringen Unterschied von 0,25 Secunden, welcher in der Schwingungsdauer zwischen No. 3 und 4 stattfindet, der aber bei geraden Stäben in der Tragkraft nicht mit Sicherheit aufgefunden werden kann. Bei den zwei ersten Stäben stimmen die Werthe von log c gut mit einander überein, bei den zwei letzteren nimmt aber der Werth von log c auffallend zu. Da ich deswegen bei No. 3 einen Fehler vermuthete, so wurde No. 4 verfertigt, aber log c änderte sich nur unbedeutend, und da alle diese Stäbe mit der größten Sorgfalt und Aufmerksamkeit gemacht wurden, so konnte ich mit ziemlicher Gewissheit schliessen, dass bei den zwei letzteren der Ouerschnitt zu klein oder ihre Länge zu groß war. Nun wurde ein Magnetstab,

No. 5 von 33 Zoll Länge und 41 Loth Gewicht, verfertigt.

Die Schwingungsdauer desselben betrug:

19,88 Secunden, daher  $log\ c = 0,507$ ; allein die Schwingungsdauer desselben hätte bei  $log\ c = 0,432$ 16.70 Secunden

betragen sollen, und log c ist hier abermals viel zu {
obgleich dieser Stab beinahe fünf Mal schwerer, und i
ganz zwei Mal so lang war wie No. 3 und 4. Da
seine Schwingungsdauer durch kein Mittel mehr vermis
werden konnte, so wurde er in zwei ungleiche Theile
trennt, ohne dass er jedoch dabei in's Feuer gekom
wäre, weil sich sonst nichts mit Gewissheit hätte ermitt
lassen, dadurch erhielt ich zwei Stäbe:

Länge.		Gewicht.	Schwingungsdauer.	log c.	
No. 6.	253 Zoll	314 Loth	15,22 Sec.	0,447	
- 7.	7 <del>1</del> -	9 -	<b>7,87</b> -	0,429.	

Durch diese Operation wurde bei No. 6 eine groß Verminderung in dem Werth von log c erhalten, und zu gleich ein Anhaltspunkt zur Bestimmung der Masse eine längeren Magnetstabes gewonnen. Es wurde daher ein Magnetstab:

No. 8 von 493 Zoll Länge und 43 Pfund Gewicht, verfertigt.

Die Schwingungsdauer desselben war:

28,27 Scunden;

dieses weicht von der gesetzlichen, wo  $\log c = 0,432$  ist, nur 0,97 Secunden ab, und dieser Unterschied kann unberücksichtigt bleiben. Vergleicht man nun die Längen von

mit ihren Massen von 8½ Loth 31¾ Loth 140 Loth, so sieht man, dass wenn der Werth von c bei einer Masse von 8½ Loth für den kleinsten Querschnitt oder für die größte Länge ein kleinster bleiben soll, die größte Länge nicht größer als 12 Zoll seyn darf, und soll dieses für jede gegebene Masse der Fall seyn, so müssen von da an die Längen wie die Quadratwurzeln aus den Massen, oder die Massen wie die Quadrate der Längen wachsen oder abnehmen, woraus folgt, das Länge und Querschnitt in gleichem Verhältnis wachsen oder abnehmen müssen, wodurch also

der Quotient  $\frac{l}{w}$  eine beständige Größe ist, welche den

Gränzwerth für den kleinsten Querschnitt oder für die größte
 Länge bezeichnet, wo t = c. √l√w bleibt. Wie genau nun die Constante loot bestimmt sey, wird sich später aus den versuchen ergeben. Es bleibt nun zu bestimmen übrig, wie sich die Schwingungsdauer ändert und welche Form die Gleichung erhält, wenn die Länge ihren Gränzwerth überschreitet. Dieß kann aber nicht eher geschehen, als bis vorher bekannt ist, wie sich die Schwingungsdauer ändert, wenn die Masse eines Magnetstabes, dessen Länge den Gränzwerth erreicht hat, vermindert wird, wenn dabei die Länge immer die nämliche bleibt. Zu diesem Endzwecke wurden nun vier Stäbe von 24 Zoll Länge und von verschiedenem Gewicht verfertigt, nämlich:

	Länge.	Gewicht.	Schwingungsdauer.
No. 9.	24 Zoll	213 Loth	14,72 Secunden
- 10.	24 -	$12\frac{3}{8}$ -	15,12 -
- 11.	<b>24</b> -	7 -	14,92 -
- 12.	24 -	2 <sub>Γ6</sub> -	14,68 -

1

weiter konnte ich mit Verminderung der Masse nicht fortfahren, da so lange und dünne Stäbe wie No. 12, wenn sie vollkommen magnetisirt seyn sollen und ihr Indifferenzpunkt genau in der Mitte liegen soll, schwierig zu verfertigen sind. Die Unterschiede in der Schwingungsdauer dieser vier Stäbe sind so beschaffen, das sie nicht von Verminderung ihrer Masse, sondern vielmehr von ihrer verschiedenen materiellen Beschaffenheit herzuleiten sind. Nun wurden die zwei Stäbe

No. 9 von 
$$21\frac{3}{4}$$
 Loth  $34\frac{1}{5}$  Loth aufeinandergelegt. So vereinigt, hatten sie eine Schwingungsdauer von  $15.64$  Secunden.

Der dünnere dieser Stäbe hatte sich durch das Härten etwas verzogen, so dass sie sich bei dem Aufeinanderlegen nur unvollkommen berührten, welcher Umstand bei so langen und dünnen Stäben die Schwingungsdauer verzögert, daher

die Unterschiede in der Schwingungsdauer zwiechen einzelnen und den zwei vereinigten Stäben nur diesem fluss zuzuschreiben sind. Hier ist zu bemerken, dass Versuche gar nichts beweisen würden, wenn die Stäbe : so vollkommen magnetisirt worden wären, dass eine 1 stärkung ihrer Kraft nicht mehr möglich war. nun vermöge der aufgefundenen Constante berechnet. viel ein Stab von 24 Zoll Länge wiegen muß, damit le ein kleinster bleibe, so ergiebt sich ein Gewicht von Loth; dieses giebt bei dem Werth von log c=0.432. er bei diesem Materiale gefunden wurde, und wie er an in der Folge immer angenommen werden wird, eine Schief gungsdauer von 14,86 Secunden, welche der mittled Schwingungsdauer der vier Stäbe von No. 9 bis 12 dei Diese Versuche zeigen daher, dass wenn die Lan ihren Gränzwerth erreicht hat, durch Verminderung Masse bei unveränderter Länge, keine Aenderung in Schwingungsdauer stattfindet, und dass jede Länge ihre h stimmte kürzeste Schwingungsdauer hat, welche bei de Gränzwerth eintritt.

Um nun die Gränzwerthe der Längen, welche sich j doch nach dem Werthe von log c richten, bei verschied nen Stäben kennen zu lernen, so füge ich eine kleine T belle hier bei. Durch Reduction aus den Gleichungen (F und (III) erhält man für das Verhältnis der Schwingung dauer, welches die Stäbe bei ihren Gränzwerthen der Län haben, das einfache Verhältnis:

v l³ zu v L⁵.

Tabelle der Gränzwerthe der Längen verschiedener Magnetstäbe.

log	c	=	0.	432.
•••	·	_	v,	TUB.

Länge.	Gewicht.	Länge.	Gewicht.	
16 Fuss	68 Pfd.	21 Zoll	26 Loth	
8 -	17 -	18 -	19½ -	
7½ -	14 - 30 Loth	15 -	13¼ -	
7 -	13	12 -	8½ -	

d	Länge.	Gewicht.	Länge.	Gewicht.
= =	6½ Fuß 6 -	11 Pfd. 7 Loth 9 - 18 -	10 Zoll 8 -	5% Loth 3% - 2% - % -
<b>*</b> *	$   \begin{array}{rrr}     5\frac{1}{2} & - \\     5 & - \\     4\frac{1}{2} & -    \end{array} $	8 - 1 - 6 - 20 - 5 - 12 -	6 - 4 - 3 -	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
<b>E</b>	$egin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4 - 8 - 3 - 8 -	2 - 1½ -	
f i	$egin{array}{cccc} 3 & - \ 2_1^1 & - \ 2 & - \end{array}$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1 -	18 -

Bei Stäben also, bei welchen bei unveränderter Länge die gesetzliche Masse vermindert wird, bleibt die Schwingungsdauer ungeändert, und die Gleichungen (II) und (III) erhalten die Form:

$$(1V) t = c \sqrt[3]{p} \sqrt[3]{l} \sqrt[3]{\frac{\overline{p_0}}{p}} t = c \cdot \sqrt{l \cdot \sqrt[3]{w}} \sqrt[3]{\frac{\overline{w_0}}{w}} (V)$$

wo die Buchstaben, welche mit 0 bezeichnet sind, die gesetzlichen Werthe, welche der Länge angehören, die übrigen Buchstaben aber das wirkliche Gewicht und den wirklichen Querschnitt des Stabes bezeichnen. Nun kann auch
die Gleichung für die Schwingungsdauer angegeben werden,
wenn der Stab seine gesetzliche Länge überschreitet. Die
Schwingungsdauer ändert sich nämlich von da an um den

den Werth 
$$\sqrt[3]{\frac{w_0}{w}} \cdot \sqrt[]{\frac{L}{l_0}}$$
, daher wird die Gleichung:  
 $t = c \cdot \sqrt[3]{w_0} \sqrt[3]{l_0} \cdot \sqrt[3]{\frac{L}{l_0}} \cdot \dots \cdot (V1)$ 

wo die Buchstaben, welche mit 0 bezeichnet sind, den gesetzlichen Querschnitt und die gesetzliche Länge, die übrigen Buchstaben aber den wirklichen Querschnitt und die wirkliche Länge des Stabes bezeichnen. Reducirt man obige Gleichung auf die Masse, so erhält man:

$$t = c \cdot \sqrt[3]{p} \cdot \sqrt[6]{l_0} \cdot \sqrt[6]{\frac{L^5}{l_0}} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (Vii)$$

wo p und L das Gewicht und die Länge des Stabes,  $l_o$  aber die gesetzliche Länge, welche dem Gewicht p angehört, bedeuten. Dieses ist daher die Gleichung, wenn den

Stab für seine Masse eine zu große Länge hat; wieder gesetzliche Länge nicht überschritten wird, fällt det  $\frac{L^5}{l_0^5}$  weg, und man erhält wieder die frühere chung (II).

Es bleibt nun zu untersuchen übrig, ob obige 1 richtig sey, und wie genau die Constante  $\frac{l}{40}$  bestimm wozu die Schwingungsdauer der Stäbe No. 3, 4, 5, 1 nen soll. Die mittlere Schwingungsdauer der Stäbe und 4 war bei einer Länge von 18 Zoll und 8½ Lowicht 11,23 Secunden, die gesetzliche Länge für diese ist 12 Zoll, und hiebei ist die Schwingungsdauer 8,32%

den, dieselbe mit  $\sqrt[n]{\left(\frac{18}{12}\right)^s}$  multiplicirt, giebt eine S gungsdauer von

11,54 Secunden,

wenn  $\log c = 0.432$  ist.

نير

Die Schwingungsdauer des Stabes No. 5 war bei Länge von 33 Zoll und 41 Loth Gewicht

19,88 Secunden,

die gesetzliche Länge für diese Masse ist 26 Zoll bei ist die Schwingungsdauer 16,14 Secunden, dies

$$\sqrt[3]{\left(\frac{33}{26\frac{1}{3}}\right)^5}$$
 multiplicirt, giebt eine Schwingungsdaue. 19,40 Secunden.

Welche Schwingungsdauer erhält ein Stab von  $2\frac{9}{16}$  Lot wicht bei einer Länge von 24 Zoll, wenn  $\log c = 0.435$ 

Die gesetzliche Länge für diese Masse ist 6,6 Zoll hiebei die Schwingungsdauer gleich 5,06 Sec. = log

hiezu 
$$log \sqrt[3]{\left(\frac{24}{6,6}\right)^5}$$

gicht eine Schwingungsdauer von 14,83 Secunden. Die suche ergaben aber eine Schwingungsdauer von 14,68 Secunden. No. 13. Ein Stab von 2; Loth Gewicht und 12 Zoll Länge hatte eine Schwingungsdauer von

#### 8,20 Secunden;

der Stab No. 2 von 8½ Loth Gewicht hatte bei gleicher Länge eine Schwingungsdauer von

8,32 Secunden.

ŗ

ŀ

Diese Versuche stimmen mit der Rechnung genauer überein als man erwarten sollte, wenn man dabei Rücksicht nimmt, dass der Werth von log c in keiner Masse genau derselbe bleibt.

Wir kehren nun zu dem constanten Quotienten  $\frac{l}{r}$  zurück. Da dieser eine beständige Größe ist, so wird, wenn Länge und Querschnitt in gleichem Verhältniss abnehmen, jeder Stab endlich zu einem Cubus, weil eine Seite des Querschnitts im Verhältniss der Quadratwurzel der Länge abnimmt. Bei meinen Versuchen ist bei dem Stab von 85 Loth Gewicht und 12 Zoll oder 144 Linien Länge, alles in Linien ausgedrückt log l = 2,1583, log w = 1,0624, daher log l - log w = 1,0959 gleich der Zahl 12,47. Quotient drückt aus, dass wenn die Masse bis zu dieser Gränze abnimmt ein kleiner Cubus erhalten werde, dessen eine Seite  $\frac{1}{12.47}$  Linie lang und dessen Querschnitt  $\frac{1}{155.5}$ Linie groß ist, daher  $\frac{12,47}{155.5}$  = 12,47. Würde die Masse noch weiter abnehmen, so würde die Länge negativ werden und der Magnet würde transversal schwingen. verwandele nun die Schwingungsdauer von 8,32 Secunden, welche der obige Stab von 12 Zoll Länge hat in Quarten, so erhält man 29944 Quarten, und suche wie groß die Schwingungsdauer dieses kleinen Cubus von  $\frac{1}{12.47}$  Linie Länge seyn würde nach der Proportion:

$${\bigvee_{l=1}^{6}} L^{5} : {\bigvee_{l=1}^{6}} l^{5} = 29944 : x,$$

so erhält man eine Schwingungsdauer von 58,14 Quarten.

Nun suche man ferner die Dauer der Pendelschwings des genannten kleinen Cubus, nehme die Länge des ph sischen oder des zusammengesetzten Pendels, das, oh Breite zu besitzen, seiner ganzen Länge nach schwer it zu 660 Linien an, so giebt diess eine Schwingungsdass von 39,69 Quarten; diess, wegen der Breite mit der Ondratwurzel aus 2 multiplicirt, giebt 56,71 Quarten. Man sieht, dass bei dieser Länge hier die Pendelschwingungs mit den magnetischen Schwingungen zusammenfallen oder gleiche Dauer mit denselben haben. Wenn nun nach des magnetischen Gesetz die Quadrate der Massen wie die Coli ihrer magnetischen Kräfte wachsen, so drückt die Constante diejenige Größe aus, oder giebt die Gränze an, 🕶 welcher dieses Verhältniss der Kräfte in Beziehung auf die Schwingungsdauer seinen Anfang nimmt. Denn würde von da an die Masse noch weiter gesetzlich abnehmen, so würde der Magnet transversal schwingen, die magnetischen Schwingungen würden aber von da an schneller als die Pendelschwingungen bei gleicher Länge erfolgen. Soll nun die Schwingungsdauer der magnetischen Kraft ihrer Masse proportional, oder soll t im Verhältniss zu VIV to bleiben. so darf von der angegebenen Gränze an die Länge nicht stärker als das Quadrat einer Seite oder als die Quadratwurzel der Masse wachsen, und man erkennt daraus, warum der gefundene Gränzwerth stattfinde. Es sey nun die Länge des genannten kleinen Cubus von der Einheit  $\frac{l}{l} = \frac{1}{m}$ , die Länge des Magnetstabes sey = l, sein Querschnitt = v, so ist die Länge eines Magnetstabes, welcher von der Einheit in dem gesetzlichen Verhältniss fortgewachsen ist, Im Mal länger, und sein Querschnitt ist wm Mal größer als der Querschnitt der Einheit. Die Schwingungsdauer des genaunten kleinen Cubus von  $\frac{1}{m}$  Linie Länge sey  $= c_o$ . Weil nun in dem erwähnten Fall die Länge in eben dem- . selben Verhältnis zur Masse gewachsen ist, als wie die

magnetische Kraft zur Masse, so ist die Gleichung für den Gränzwerth der Länge:

$$t = c_0 \sqrt[3]{lm} \cdot \sqrt[8]{lm} \quad ; \quad t = c_0 \sqrt[6]{lm^5} \, ,$$

wo  $c_0$  die Pendelschwingungs oder die magnetische Schwingungsdauer des kleinen Cubus von  $\frac{1}{m}$  Linie Länge bedeutet. Daraus kann nun t leicht bestimmt werden, wenn sich die Dimensionen ändern. Wird die Länge bei unveränderter Masse q mal kleiner, so wird der Querschnitt q mal größer, und es wird:

$$t = c_0 \sqrt[6]{\frac{l \, \overline{m}^5}{\sqrt[6]{q}}} \cdot \sqrt[3]{q} \quad t = c_0 \sqrt[6]{\frac{l \, \overline{m}^5}{\sqrt[6]{q}}},$$

wird aber die Länge qmal größer, so wird der Querschnitt qmal kleiner, und weil im Verhältniß zur Länge der Querschnitt qmal zu klein ist, so wird:

$$t = c_0 \overset{6}{\cancel{V}} l \, m^5 \cdot \overset{7}{\cancel{V}} q \quad t = c_0 \overset{6}{\cancel{V}} l \, m^5 \overset{6}{\cancel{V}} q^5,$$

welche Gleichungen mit den früheren (II), (III), (VI), (VII) gleichbedeutend sind. Bleibt aber die Länge unverändert, und die Masse oder der Querschnitt wird um den Werth von q vermindert, so wird:

$$t = c_0 \sqrt[3]{\frac{l m^5}{\sqrt[3]{q}}} \cdot \sqrt[3]{q} \qquad t = c_0 \sqrt[6]{l m^5},$$

denn da die Quadrate der Masse abnehmen, wie die Cubi ihrer magnetischen Kräfte, so steht die Intensität der magnetischen Kräft in dem umgekehrten Verhältniss zur Masse, und die Schwingungsdauer bleibt unverändert. Eben so wenig kann ein Stab, der für seine Länge nicht seine gesetzliche Masse besitzt, durch Vermehrung derselben eher seine Schwingungsdauer ändern, als bis er wieder sein gesetzliches Gewicht erreicht hat. Da nun der Gränzwerth der Länge für  $\log c$ =0,432 festgesetzt ist, so lässt sich derselbe für jeden andern Werth von  $\log c$  leicht ohne weitere Versuche bestimmen. Je kleiner übrigens der Quotient  $\frac{l}{m}$  ist, desto größer ist die mag-

netische Kraft der Stäbe. Bliebe der Werth von e in je dem Stabe ein und derselbe, so würde eine noch größem Genauigkeit erreicht werden können.

II. Die gleichnamigen Pole zweier Magnete von gleiche Form und gleicher materieller Beschaffenheit stoßen sich der Entfernung ab. Sind ihre Kräfte ungleich, so stoßen sich wohl in der Entfernung die gleichnamigen Pole ab. bei grisserer Annäherung gelangt man jedoch zu einem Abstand derselben, wo sie sich weder anziehen noch abstofsen, und bei noch größerer Annäherung ziehen sich dieselben fertwährend an. Es tritt hier also eine Entfernung auf. wo sich die Magnete weder anziehen noch abstoßen. die Lage dieses Punktes, welchen wir als den Indifferenspunkt zwischen Anziehung und Abstossung bezeichnen konnen, hängt nicht allein von dem Unterschied der Kräfte. sondern auch von dem Qualitäts- oder Fähigkeits-Coefficienten der Magnete ab. Dieses erhellt aus folgenden Versuchen. Es wurde ein Magnet von 14 Loth Gewicht aus einer sehr harten und wilden Stahlart, welche nur wenig Magnetismus annimmt, verfertigt; als derselbe vollständig magnetisirt worden war, so war seine Tragkraft 31 Pfund. Nun wurde ihm ein anderer Magnet von derselben Form und demselben Gewicht mit einer Tragkraft von 7½ Pfund mit den gleichnamigen Polen genähert, beide Magnete stiessen sich sowohl in der Entfernung als bei der Berührung ab. Als nun die Tragkraft derjenigen von 74 Pfund bis auf 4 Pfund vermindert wurde, so stießen sich die Magnete in der Entfernung ab; bei großer Annäherung zogen sich jedoch die gleichnamigen Pole an. Nun wurden ferner zwei Magnete in Hufeisenform, jeder 43 Loth schwer, verfertigt. Die Tragkraft des einen war 153 Pfund, die Tragkraft des andern 15 Pfund; in diesem Zustand fand bei der Berührung mit den gleichnamigen Polen eine ganz kleine Anziehung statt. Nun suchte ich die Kräfte dieser beiden Magnete in ein vollkommenes Gleichgewicht zu bringen, welches jedoch nicht so geschwind von Statten gehen wollte; als mir diess endlich gelungen war, so stießen sich

die gleichnamigen Pole beider Magnete in jeder, auch in der kleinsten Entfernung ab, und der Indifferenzpunkt fiel in die Berührungsstelle zwischen beiden. Es ist wichtig, dass die Lage des Indifferenzpunktes zwischen Anziehung und Abstossung nicht von den Kräften allein, sondern auch von der individuellen Beschaffenheit der magnetischen Körper abhängt, was zu Untersuchungen von großer Bedeutung Veranlassung giebt.

Um zu erfahren, wie weit sich die Wirkungen der magnetischen Kraft erstrecken, um noch gemessen werden zu können, wurden in der hiesigen Katharinenkirche folgende Versuche von mir angestellt. Es wurde der Magnetstab No. 2, von 12 Zoll Länge, mit einem Spiegelhalter versehen, und in einem bedeckten Kasten, welcher mit einem Glasfenster versehen war, aufgehängt. In einer Entfernung von 45 Fuss vom Mittelpunkt des Magnetstabes wurde ein Theodolith mit 40 maliger Vergrößerung, nebst der Scala, welche in Pariser Viertelzoll getheilt war, aufgestellt. Nun wurde der Stab No. 8, von 49\frac{3}{4} Zoll L\u00e4nge, weil es das Local nicht anders erlaubte, gegen Osten so gelegt, dass der Nordpol des Stabes in dem Kasten auf seine Mitte gerichtet war. Nachdem die Pole des Stabes No. 8 mehremal gewechselt, die Ablenkungen rechts und links vom Nullpunkt abgelesen, ihr Werth halbirt und aus mehrern Versuchen das Mittel genommen war, erhielt ich folgende Ablenkungen, bei

30	Fuſs	Entfernung	171	Secunden
<b>40</b>	-	-	<b>72</b>	-
66	-	-	16	_

nach diesem begab ich mich außerhalb der Kirche, legte aber den Stab nun so, daß sein Pol auf das Centrum des Stabes im Kasten gerichtet war, wodurch eine doppelt so starke Ablenkung als in der früheren Richtung erhalten war, die Ablenkung war

bei 100 Fuss Entfernung 10 Secunden; man sieht daraus, dass die Ablenkungen den Cuben ihrer Entfernungen proportional sind, und mit den Gaufsischen Beobachtungen vollkommen übereinstimmen.

Nürnberg, den 8. Mai 1847.

## III. Prismatische Zerlegung der Farben verschiedener Flüssigkeiten; von J. Müller.

Line der wichtigsten Fragen für die Theorie des Lichts ist jetzt unstreitig die Erklärung der natürlichen Farben der Körper; man müßte diese Erklärung von der Vibrationstheorie fordern, nachdem dieselbe alle Erscheinungen der Beugung, der Polarisation, doppelten Brechung u. s. wnicht allein der Art, sondern auch der Größe nach, so vollständig erklärt hat. Wrede war der erste, der diese Frage einer gründlichen Untersuchung unterwarf, und in seiner trefflichen Abhandlung (Poggend. Ann. Bd. 33, S. 353) hat er versucht, die Absorption des Lichts beim Durchgang durch Brom- und Joddämpfe, so wie das Licht einiger farbigen Flammen auf das Princip der Interferenzen zurückzuführen und somit die Erscheinung zu erklären.

Wrede hat dargethan, dass die Absorptionserscheinungen sehr wohl Interferenzerscheinungen seyn können, er hat gezeigt, dass sie mit der Vibrationstheorie keineswegs im Widerspruch sind; damit ist aber die Sache noch nicht abgethan. Es genügt noch nicht die Absorptionserscheinungen der Art nach zu erklären, sie müssen auch der Größe nach erklärt seyn; alle Absorptionsfarben, namentlich auch die farbigen Flüssigkeiten und festen Körper müssen vollständig aus dem Interferenzprincip abgeleitet werden können.

Bevor man jedoch einen Versuch zur Erklärung dieser Farben macht, muß man ihre Zusammensetzung genau un-

tersuchen, man muß die Versuche über die prismatische Zerlegung dieser Farben wo möglich so einzurichten suchen, daß man nach ihnen eine Curve construiren kann, welche diese Farben in der Weise charakterisiren, wie man dieß bei den Interferenzfarben ausgeführt hat; durch solche Curven hat man alsdann einen Anhaltspunkt zur Vergleichung der Absorptionsfarben mit den Interferenzfarben.

Die Versuche zur prismatischen Zerlegung der Absorptionsfarben habe ich auf folgende Weise angeordnet.

Auf dem Papierschirm, welcher auch zur objectiven Darstellung der Fraunhofer'schen Linien gedient hatte (Pogg. Ann., Bd. 69, S. 93) wurde ganz in der dort angegebenen Weise ein Spectrum erzeugt, und dann die zu untersuchende Flüssigkeit vor der zweiten Spalte aufgestellt, so dass nun in Folge der Absorption ein Theil des Spectrums verschwand.

Dieser erste Versuch wurde mit einer ziemlich concentrirten Lösung angestellt, so dass nur ein schmaler Theil des Spectrums sichtbar war; es wurde notirt innerhalb welcher Theilstriche man noch Licht beobachtete; nun wurde die Hälfte der farbigen Flüssigkeit durch Wasser ersetzt und der Versuch wiederholt; jetzt war natürlich schon ein etwas größerer Theil des Spectrums sichtbar. Eine dritte Beobachtung wurde gemacht, nachdem abermals die Hälfte der Flüssigkeit durch Wasser ersetzt, sie also nur noch ein Viertel ihrer ursprünglichen Concentration hatte etc.

Eine solche Versuchsreihe und wie aus derselben eine Curve construirt wurde, will ich der Deutlichkeit wegen näher auseinandersetzen.

Das ganze Spectrum ging vom Theilstrich 44 (violettem Ende) bis zum Theilstrich 70 (rothem Ende). Die drei starken dunkeln Streifen standen bei 50,3 — 58 und 60,1. Eine Lösung von Pariser Blau in Oxalsäure (blaue Tinte) gab folgende Resultate:

Cor	ace	ntrirte Lösung	hell	zwischen	52 und		<b>58</b>	
Auf	1 2	verdünnt	-	~	<b>50</b>	-	<b>60</b> .	
-	4	-	-	-	<b>49</b>	-	62	
-	1	•	_	_	47	_	63	

Auf 1'6 verdünnt hell zwischen 46 und 64,5 - 45,5 - 65,5.

Nach diesen Beobachtungen ist die Curve Fig. 1, Taf A in folgender Weise construirt.

Fig. 1 stellt ein längliches Rechteck dar, dessen Breit die Breite des Spectrums, und zwar in etwas verkleinetem Maasstab, darstellt; an der oberen Horizontallinie stehen von 5 zu 5 die Theilstriche bezeichnet, auf welche des Spectrum fällt, unten sind die jeder Stelle entsprechenden Farben notirt 1). Auf der oberen Linie sind ferner die Punkte a=52 und b=58 notirt, zwischen welchen noch Liebt auffällt, wenn man die concentrirte Lösung von Pariser Blau eingeschaltet hat. Auf einer Horizontallinie, welche in der halben Höhe des Rechtecks gezogen ist, sind die Punkte c und d bezeichnet, zwischen welchen noch Licht erscheint, wenn die auf ; verdünnte Lösung eingeschaltet ist. Auf dieselbe Weise sind auch Horizontallinien, die in 1, 1, 16 der Höhe des Rechtecks gezogen sind, die Punkte bezeichnet, zwischen denen noch Licht beobachtet wird, wenn die Lösung auf 4, 1, 1, verdünnt ist. Ueber diese Punkte sind dann auf beiden Seiten die Curven gezogen, aus welchen man ersehen kann, wie mit zunehmender Verdünnung der Lösung der erleuchtete Theile des Spectrums breiter wird.

Für die concentrirte Lösung des Berlinerblau ist von dem ganzen Spectrum nichts mehr übrig als das eigentliche Blau von der Gränze des Indigo bis zur Gränze des Grün; wird die Lösung auf ½ verdünnt, so nimmt die Breite des erleuchteten Raumes auf beiden Seiten zu, und zwar auf der einen Seite ungefähr bis in die Mitte des Indigo, auf der anderen bis in die Mitte des Grün u. s. w.

Auf dieselbe Weise wurden auch mit anderen farbigen Flüssigkeiten Versuche angestellt, und nach diesen Curven construirt. Da diese Curven die Resultate der Beobachtungen vollständig wiedergeben, so ist eine Angabe der abgelesenen Zahlen nicht mehr nöthig.

Durch die Buchstaben: c, i, b, gr, g, o, r, für violett, indigo, blau, grün, gelb, orange, roth.

4	Es	is	t			
Ĩ	Fig.	2	die	Curve	für	schwefelsaures Kupferoxydammoniak
1	Fig.			-		Indigosolution
	Fig.	4	-	-		Chromalaun
i	Fig,	5	-	-	•	Lackmustinktur
	Fig.	6	-	-	-	für eine Mischung von doppelt chrom-
						saurem Kali mit schwefelsaurem Ku-
						pferoxydammoniak
	Fig.	7	-	-	-	eine Mischung von Saslor mit blauer
						Tinte
	Fig.	8	-	-	-	grüne Tinte
	Fig.	9	-	٠-	-	doppeltchromsaures Kali
	Fig.	10	) -	-	-	Schwefelcyaneisen in Wasser gelöst
	Fig.	11	l -	-	· <u>-</u>	Schweselcyaneisen in Aether gelöst
	Fig.	12	2 -	-	-	Carmin.
	Es sin	d	1 b	is 3 bl	aue,	, 4 und 5 purpurrothe, 6 bis 8 grüne,
	9 eine	e ę	gelb	e, 10	bis	12 rothe Flüssigkeiten verschiede-

ner Art.

Betrachten wir die einzelnen Flüssigkeiten näher.

Schwefelsaures Kupferoxydammoniak. Bei der concentrirten Lösung erscheint außer dem eigentlichen Blau, welches nicht ganz bis zur Gränze des Grün reicht, noch Indigo und Violett fast bis ans Ende des Spectrums; es unterscheidet sich also die Farbe des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks von der des Berlinerblaus durch die bedeutende Beimischung von Indigo und Violett. Die Curve auf der rechten Seite zeigt etwas über 1 der Höhe des Rechtecks eine eigenthümliche Krümmung, welche durch folgende Beobachtung angedeutet ist.

Als die Lösung auf 1 ihrer ursprünglichen Concentration verdünnt war, erstreckte sich das Licht vom violetten Ende bis zum Theilstrich 68, im Orange aber erschien ein Schatten, welcher dunkler war, als das mehr nach der Rechten hin liegende Roth. Aehnliches findet sich wieder bei den Curven Fig. 6 und 12, Taf. II.

Indiglösung. Bei der concentrirtesten Lösung, mit welcher der Versuch angestellt wurde, erschien Roth zwischen 66½ und 67¾, Blau zwischen 55½ und 60¼, der Zwischenraum zwischen der ganz schmalen rothen und der eine breiteren, aber etwas weniger hellen blauen Stelle war gin dunkel. Mit zunehmender Verdünnung nahm das Blaum Breite, namentlich nach der violetten Seite hin, viel in scher zu als das Roth, dessen Breite mit zunehmender Verdünnung nur sehr langsam wächst. Nachdem die Verdünnung bis auf ½ fortgesetzt war, erschienen die beiden belen Räume nur noch durch einen Schatten im Gelb getrennt.

Die Farbe der Indigsolution unterscheidet sich als durch ihre Zusammensetzung wesentlich von der der blaum Tinte. Bei der concentrirten Lösung des Indigo geht des Blau nicht bis zur Gränze des Indigo, auf der anderen Seite aber geht der helle Raum noch in das Grün hinein; gegen die blaue Tinte fehlt also hier ein Theil des eigentlichen Blau, und erscheint durch Grün ersetzt. Außerdem exthält die Farbe des Indigo noch Roth.

Die Curve Fig. 4, Taf. II, welche dem Chromalaum angehört, hat einige Aehnlichkeit mit der für Indigo. Für die concentrirteren Lösungen erscheinen ebenfalls zwei, durch einen dunklen Zwischenraum getrennte Lichtstellen; dieser dunkle Zwischenraum erscheint zuletzt noch als Schatten an der Gränze zwischen Grün und Gelb; der rothe Raum aber ist gleich viel breiter als beim Indigo, und erstreckt sich namentlich viel weiter gegen das rothe Ende des Spectrums hin.

Lackmustinktur Fig. 5 gab für die concentrirte Lösung einen schmalen rothen Streif, dessen Breite mit zunehmender Verdünnung nur sehr wenig zunahm; erst bei å der ursprünglichen Concentration erschien eine schwache Erleuchtung im Blau, die dann rasch an Breite zunahm.

Die grüne Flüssigkeit, welche durch Mischung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak mit doppeltchromsaurem Kalierhalten wurde, zeigt in ihrer Curve, Fig. 6, auf der rechten Seite eine ähnliche Krümmung, wie wir sie schon Fig. 2 kennen gelernt haben, und welche offenbar dem Einfluß des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks zuzuschreiben ist.

In der concentrirten Lösung des Grün, Fig: 6, erscheint

mur das Grün, welches an das Blau des Spectrums gränzt, wogegen sich das Grün für die concentrirte Lösung der Flüssigkeit Fig. 7, Taf. II (Saflor mit Pariser Blau) von der Gränze des Blau bis zur Gränze des Gelb erstreckt.

Die grüne Tinte, Fig. 8, nimmt unter den grünen Flüssigkeiten eine ähnliche Stellung ein, wie die Indigsolution unter den blauen; die concentrirte Lösung zeigt Roth und Grün nahe an der Gränze des Blau.

Sehr auffallend sind die Erscheinungen, welche beim doppeltchromsauren Kali beobachtet wurden. Eine möglichst concentrirte Lösung war noch sehr hell, so das ich keine bedeutende Absorption erwartete; dessen ungeachtet war bei der prismatischen Zerlegung von Grün bis ans violette Ende des Spectrums alles Licht vollständig verschwunden. Es erschien nur noch gelb, orange und roth erleuchtet, aber so hell, als ob gar keine Flüssigkeit eingeschaltet worden wäre; bei zunehmender Verdünnung nahm die Breite des erleuchteten Theils nur sehr unbedeutend zu. Bei der concentrirten Lösung war Licht von 63 bis 69; auf 15 verdünnt von 61 bis 70; erst bei einer Verdünnung auf 312 erschien ein schwacher Schimmer; selbst bei einer Verdünnung bis auf 15 war das violette Ende des Spectrums noch ausgelöscht.

Die Curven für die drei rothen Flüssigkeiten bedürfen wohl keiner Erläuterung mehr, sie sind durch das Bisherige hinlänglich verständlich. Auffallend ist es, dass die ätherische Lösung des Schwefelcyaneisens eine andere Curve liefert als die wäserige Lösung.

In Beziehung auf die Substanz der untersuchten Flüssigkeiten habe ich noch Folgendes zu bemerken.

Die blaue Tinte No. 1 war eine Auflösung von Cyaneisen (Pariserblau) in Oxalsäure.

Die grüne Tinte No. 8 ist ein Chromoxydsalz, dessen nähere Zusammensetzung ich aber nicht angeben kann.

No. 12 ist eine ammoniakalische Lösung von Carmin. Um bei der Mischung von doppeltchromsaurem Kali mit Poggendorff's Annal. Bd. LXXII. schwefelsaurem Kupferoxydammoniak einen Niederschlen verhindern, mus etwas Ammoniak zugesetzt werden.

Ich beabsichtige diese Versuche auch noch mit and ren farbigen Körpern fortzusetzen.

Eine nähere Vergleichung dieser Absorptionserscheins gen mit den Interferenzfarben, so wie die nähere Unterschung der Frage, ob und wie sich wohl die natürliche Farben auf das Princip der Interferenzen zurückführen besen, behalte ich mir vor.

Freiburg, im April 1847.

# IV. Erläuterungen über die Natur der Lichtflamme, vom Dr. G. H. Otto Volger.

Privatdocent zu Göttingen.

Die Kenntnis der Flamme, des Products und zugleich der Werkstätte höchst bedeutender chemischer Processe, ist für den Chemiker von nicht geringem Interesse. besonders wichtig aber für den Mineralogen und rationallen Probirkunstler, dem die Flamme des Lichts durch de Anwendung des Löthrohrs so vortheilhafte Dienste leistet Als Mineraloge häufig mit der »feurigen « Analyse unergnischer Naturkörper beschäftigt, habe ich auf die Beschaffenheit der Flamme viele Aufmerksamkeit verwandt. und da ich in Büchern, welche speciell von diesem Gegenstande handeln, theils nur Andeutungen, theils nur mangelhafte und selbst irrige Angaben darüber fand, so habe ich es für nützlich gehalten die Natur der Lichtslamme etwas genetzer zu erläutern. Ich gebe der Kürze wegen hier meine Untersuchungen und Beobachtungen im Zusammenhange, ohne den Vortrag derselben durch Kritiken fremder Ansichten zu unterbrechen, verweise indessen zur Vergleichung auf folgende Bücher, in welchen bereits auf die berühmten Untersuchungen der Lichtslamme von Humphrey Davy Rücksicht genommen ist.

- J. Jac. Berzelius: Die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie. Dritte Auflage. Nürnberg 1837. Seite 25, 26, 27, und Taf. II, Fig. 16, 17.
  - C. F. Plattner: Die Probirkunst mit dem Löthrohre etc. Leipzig 1835. Seite 6, 7, 8, 9, und Taf. I, Fig. 4, 10.
  - F. Knapp: Lehrbuch der chemischen Technologie. Braunschweig 1844. Seite 110 mit Fig. 18. b.

Am Schlusse werde ich kurz bemerken, worin die in diesen Büchern enthaltenen Erläuterungen von meinen Beobachtungen abweichen.

Das Brennen der Lichtslamme ist eine unter Einwirkung der Wärme vorgehende Oxydation der Zersetzungsproducte des Lichtmaterials, in welche letzteres durch Erhitzung zer-Als Lichtmaterial benutzen wir hauptsächlich legt wird. verschiedene Fettarten, theils slüssige, theils starre. ein Licht anzuzünden (abgesehen von der Brennbarkeit des Dochtes) müssen wir die im Dochte befindlichen Fetttheile so stark erhitzen, dass dieselben zerlegt und die Zersetzungsproducte in den Stand gesetzt werden, sich mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft zu verbinden, d. h. zu ver-Flüssige Fette, Oele, steigen in den Lampen durch die Capillarität der Dochtsädchen von selber in die Höhe; zur Entzündung eines Kerzenlichts dagegen bedarf es einer Schmelzung des den Docht an der Spitze umgebenden starren Fettes, damit dieses die Fähigkeit der Capillarität zu folgen, wie ein flüssiges Fett, bekommt; man pflegt deshalb eine neue Kerze, nachdem man den hervorragenden Zopf des Dochtes angezündet hat, eine Weile geneigt zu halten, damit die Flamme das Köpfchen der Kerze bedecke und schmelze, und der Docht erst einmal befeuchtet werde. Sobald dann die Verbrennung des Fettes selbst wirklich begonnen hat, besitzt die nun entstandene Flamme Wärme genug, um durch das Ausstrahlen derselben die Fettmasse rings um die Basis des Dochtes zu schmelzen. der Flamme entserntere Rand der Kerze geräth dabei später, als die inneren Theile, in den Radius der zur Schmelzung nöthigen Wärme, und bildet daher etwas hervorragend ein kleines Becken rings um den Docht, welches mit flüssigem Fette geschmolzen ist. Letzteres steigt nun, der Oele gleich, stets von selber in den Haarröhrchen des Doctes empor und unterhält die Flamme, so daß nun Laupe und Kerze unausgesetzt fortbrennen, bis entweder der Sausstoff des umgebenden Raumes verbraucht, oder die gans Fettmasse verzehrt ist.

Die Zerlegung der im Dochte befindlichen Fettstoffe geht in der Lichtslamme ganz in derselben Weise vor sich, wie bei der sogenannten trocknen Destillation der Fette.

Die gewöhnlichen Fette (Talg, Baumöl u. s. w.) dera wir uns zur Beleuchtung bedienen, bestehen aus verschieden proportionirten Verbindungen von Stearin, Margaria, Elain und Olein — Verbindungen von verschiedenem Schmekpunkte, die daher bei gewöhnlicher Temperatur einen verschiedenen Aggregatzustand, verschiedene Consistenz, besitzen. Jeder der genannten Stoffe, Stearin, Margarin, Elain und Olein, besteht aus Glycerin, welches als Basis verbunden ist mit einer fetten Säure, im Stearin mit Stearinsäure, im Margarin mit Margarinsäure, im Elain mit Elainsäure, im Olein mit Oleinsäure.

Diese sämmtlichen Stoffe bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in der Weise, daß man das Glycerin (wasserfrei) als ein Kohlenwasserstoffoxyd betrachten kann = C<sup>3</sup> H<sup>2</sup> O, die fetten Säuren aber als Kohlenwasserstoffsäuren, nämlich:

die Oleinsäure, bis jetzt noch nicht genau bekannt, ist der Elainsäure jedenfalls sehr ähnlich. Alle diese Säuren enthalten aber in ihren Verbindungen mit Glycerin ein bestimmtes Quantum Wasser, die Stearinsäure H<sup>2</sup>, die Margarinsäure H, die Elainsäure H, die Oleinsäure unbekannt.

Erhitzt man Stearin, Margarin, Elain und Olein entweder für sich, oder ihre Verbindungen, die gewöhnlichen Fette, so trennen sich die Säuren vom Glycerin, und letz-

teres wird zerstört, in verschiedene flüchtige Stoffe zerlegt, mit denen Wasserdämpfe entweichen. Die fetten Säuren dagegen sind bei einem Wärmegrade, welcher das Glycerin bereits zerstört, noch beständig, und lassen sich unzerstört in einem Destillationsapparate überdestilliren. Allein bei einem höheren Wärmegrade werden sie ebenfalls zerlegt, und zwar folgendermaßen.

Die Stearinsäure zunächst (schon bei der Destillation) in Margarinsäure, Margaron und Wasser:

```
3 Margarinsäure =\dot{\mathbf{H}}^3 + \mathbf{C}^{102}\mathbf{H}^{102}\mathbf{O}^3
1 Margaron =\mathbf{C}^{34}\mathbf{H}^{34}\mathbf{O}
1 Wasser =\dot{\mathbf{H}}
```

1 Wasserstoff

H'+C<sup>136</sup>H<sup>136</sup>O<sup>10</sup>=2[H'+C<sup>66</sup>H<sup>56</sup>O<sup>6</sup>] Stearins.

Die Margarinsäure aber wird weiter zerlegt in Margaron,

Kohlennäure Nassen Nassentoff und Kohlennassentoff.

Kohlensäure, Wasser, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff:

1 Margaron = C<sup>34</sup>H<sup>34</sup>O

2 Kohlensäure = C<sup>2</sup> O<sup>4</sup>

1 Wasser = H O

1 Kohlenwasserstoff = C<sup>32</sup>H<sup>32</sup>

C<sup>66</sup>H<sup>56</sup>O<sup>6</sup>=2[C<sup>34</sup>H<sup>34</sup>O<sup>3</sup>] Margarinsäure (wasserfrei).

Das Margaron endlich zerfällt in Kohle, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff, letzterer wahrscheinlich mit der Kohle zu Grubengas (CH<sup>2</sup>) verbunden:

Die Elainsäure (und wahrscheinlich eben so die Oleinsäure) zerfällt in Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Fettsäure (κατ' εξοχην) und Kohle:

 1 Kohlensäure
 =
 C
 O²

 2 Kohlenwasserstoff
 =
 C<sup>64</sup>H<sup>64</sup>

 2 Fettsäure
 =H²+C²ºH¹¹6O²

 3 Kohle
 =
 C³

**由**<sup>2</sup>+C<sup>56</sup>H<sup>50</sup>O<sup>5</sup>=2[由+C<sup>44</sup>H<sup>40</sup>O<sup>4</sup>] Elainsäure (wasserballig).

Auf solche Weise zerfallen also alle Fette, welche wir zu Brennen behüfs der Beleuchtung zu benutzen pflegen, is geringerer Hitze in die Zersetzungsproducte des Glycaria, nämlich (mittelbar) in Kohlenoxydgas, Kohle und Wasserstoffgas:

1 Kohlenoxydgas = C 0
2 Kohle = C<sup>2</sup>
2 Wasserstoffgas = H<sup>3</sup>

 $C^3 H^2 O = Glycerin,$ 

und die unzerstört destillirbaren fetten Säuren, und letzten bei höheren Hitzegraden endlich in Wassergas, Wasserstoffgas, Kohle, Kohlensäure, Fettsäure und verschieden Kohlenwasserstoffgase, welche letztere jedoch sämmtlich die procentische Zusammensetzung des ölbildenden Kohlenwasserstoffs, oder Leuchtgases, besitzen. Die Fettsäure ist sehr beständig, und bei großer Hitze destillirbar und anblimibar, ohne zerstört zu werden.

Nähern wir nun den mit brennbarem Fette gefülltet Dochte einer Kerze oder Lampe eine genügend heiße Flamme so muss alsbald das Fett durch die Wärme der Zersetzung unterworfen werden. Es beginnt die Zerstörung des Ghcerins, und giebt sich, ehe noch der Docht sich entzündet hat, wenn man die Zündflamme wieder entfernt, durch den brenzlichen Geruch seiner nächsten Zersetzungsproducte zu erkennen, welche als Dämpfe aufsteigen. Lässt man aber die Zündslamme lange und stark genug einwirken, so wird das Glycerin in Kohlenoxydgas und Leuchtgas, und letzteres wiederum in Kohlenstoff und Wasserstoffgas zerlegt. welche, indem sie aus dem Dochte aufsteigen, sogleich mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft eine Verbrennung eingehen. Es entsteht also eine Flamme verbrennenden Kohlenoxydgases, Wasserstoffgases und Kohlenstoffs, welche mit schwachem röthlichvioletten Scheine den Raum erfüllt, innerhalb dessen jene Gase mit der Luft in Berührung tre-Die Gase selbst bilden ein plattrundes "Kügelchen ... dessen dunkler Inhalt durch die umgebende Flamme mit prachtvoll lasurblauer Farbe hindurchscheint; gewöhnlich bemerkt man nur diess blaue Kügelchen allein, welches auf der Spitze des Dochtes wie ein Knäulchen zu schweben pslegt; bei genauerer Betrachtung und günstigem Hintergrunde sieht man den röthlichvioletten Flammenschein aber allemal. Diesen röthlichvioletten Flammenschein nenne ich den "Schleier" der Lichtslamme; er ist deutlich abgebildet in Fig. 1, Tas. III. Die ganze in dieser Figur dargestellte Erscheinung nenne ich die "Flammenknospe."

Ich habe erwähnt, dass das Gaskügelchen eine plattrunde Gestalt habe. Dieser Umstand rührt daher, dass das Wasserstoffgas, als das leichtere, den oberen Theil des Gaskügelchens einnimmt und dort rasch verbrennt, während beide anderen Gase, Kohlenoxydgas und Kohlengas, mehr seitwärts abströmen und verbrennen. Diese platte Form bat die Flammenknospe aber nur im ersten Ansange, gleich darauf beginnt die Flamme zu schwellen.

Die große Hitze nämlich, welche durch die Verbrennung des Wasserstoffgases innerhalb des Gaskügelchens, so wie in dem von ihm umhüllten Theile des Dochtes, hervorgebracht wird, bewirkt nun eine Sublimation und Zersetzung der fetten Säuren, so dass also das besprochene Gaskügelchen mit seiner heißen Hülle brennenden Wasserstoffgases gleichsam die geheizte Retorte bildet, in welcher die trockne Destillation der fetten Säuren vor sich geht. Sobald die Zersetzungsproducte der letzteren, welche, wie oben erwähnt, bei weitem der Hauptmasse nach aus den dem Leuchtgase procentisch gleichen Kohlenwasserstoffgasen bestehen, in ihrem Bestreben aufwärts zu steigen sich der äußeren Gränze des blauen Kügelchens, und somit der heißen Sphäre des verbrennenden Wasserstoffgases nähern, geschieht die Zerlegung der Kohlenwasserstoffgase in Kohlengas und Wasserstoffgas. Letzteres eilt augenblicklich zur Verbrennung, während die schwereren Kohlenstofftheilchen nur durch die Ilitze und den Strom des Wasserstoffgases mit in die Höhe gerissen werden und erst in der äußeren Umgränzung der Wasserstoffflamme verbrennen. Während dieselben den Weg durch die Wasserstoffslamme

machen, erglühen sie mit blendend weißem Lichte, wels durch die röthlichviolette Wasserstofflamme theils kan geschwächt, theils gelblich und röthlich hindurchscheit Dieser ganze Process bildet das zweite Stadium der Flag - es beginnt die »Knospe« zu schwellen, und plötzie erscheint auf dem Gipfel derselben, wo die Wasserstellflamme rasch emporwächst, ein glänzend leuchtender Prakt der schnell das blaue Kügelchen nach oben durchbridt Das Kügelchen nenne ich nun die » Hülle« der » Knosses, als solche zeigt es sich bei der aufblühenden Flamme in Fig. 2. Taf. III. Das leuchtende Flämmchen, welches and der » Hülle « hervorbricht, besteht, wie in dieser Abbildung deslich bezeichnet ist, eigentlich aus einer leuchtenden Umebung und einem dunkeln Kerne, welcher ebenfalls blau degestellt ist, obgleich er in der Flamme äußerlich nicht blee sondern dunkel erscheint. Dieser dunkle » Kern « besteht au den Zersetzungsproducten der fetten Säuren, welche sich in der "Hülle", wie in einer Retorte, eingeschlossen besteden und nach oben sich verflüchtigen. Die Außentheile dieses Gaskernes bestehen aus dem fortwährend durch die nahe Hitze des »Schleiers« getrennten Kohlenstoffgase und Wasserstoffgase, und seine leuchtende Umgebung ist die Wasserstoffflamme (an der Spitze) und erhitztes Wasserstoffgas (an den Seiten, wo das Wasserstoffgas, innerhalb der »Hülle«, nicht verbrennen kann), worin der Kohlenstoff glüht und dadurch das Leuchten bewirkt, gerade wie beim Leuchtgase geschieht. Durch das helle Leuchten dieser Umgebung des inneren Gaskerns an der Spitze, wo dieselbe die dunkle (blaue) » Hülle « durchbrochen hat, scheint in Folge der Blendung die Wasserstoffslamme des » Schleiers « im ersten Momente an dieser Spitze zu schwinden, während sie in Wahrheit, wie das helle Glühen eines über jene Stelle gehaltenen Platindrahts zeigt, emporwächst.

Im dritten Stadium zeigt sich nun die Flamme wie in Fig. 3, Taf. III. — Die » Hülle « mit dem » Schleier « sind ganz geöffnet, wie der Kelch einer Blume, und bilden die » äu//sere Flamme «, aus welcher die » innere Flamme « mit ihren

verschiedenen Theilen als ein stumpfer Kegel hervorgebrochen ist. Die verschiedenen Theile dieser letzteren zeigen Die ganze Flamme hat einen sich hier bereits deutlich. Theil des Dochtes erfasst und ist durch die damit verbundene stärkere Destillation und Zersetzung gewachsen. Zunächst um den Docht befindet sich der dunkle » Gaskern «: dieser ist aber hier nicht mehr kugelförmig, sondern kegelförmig, eine Gestalt, welche dadurch hervorgebracht wird, dass die Gase, im Begriffe nach oben sich zu verslüchtigen, mehr und mehr mit der Luft in Berührung kommen, und somit durch Verbrennung vermindert werden. Der dunkle »Kern« besteht in seinem innersten und bedeutendsten Theile aus den unmittelbaren Zersetzungsproducten der Fett-Saugt man dieselben durch eine Hebervorrichtung in eine mit Wasser gefüllte Flasche, so erhält man einen grauen Qualm verschiedener Gasarten, aus denen sich, besonders bei Stearinkerzen, nie aber bei Oelflammen, trockne, weisee Margarinsäure absetzt, und aus Oelslammen sich Fettsäure (H+C10H8O3) im Wasser auflöst und freier Kohlenstotf als Russ absetzt. — Dieser »innerste Gaskegel« des »Flammenkerns« ist umhüllt von einem ebenfalls zum dunkeln Kerne gehörenden Hohlkegel der bereits in Kohlenstoff und Wasserstoffgas geschiedenen Zersetzungproducte; die Hitze in diesem Theile, den ich die »innere Mütze« nenne, ist sehr bedeutend, und der Kohlenstoff glüht darin schwach, so dass ein röthlich dunkler Schein diese » Mütze « des »innersten Kegels« bezeichnet. Legt man in einem Kerzenlichte einen Platindraht durch den innersten Kegel, so setzt sich freier Kohlenstoff als Russkohle an die beiden Stellen des Drahtes, welche die »Mütze« schneiden, und eben so, wenn man den Draht etwas höher hält, an die Stelle, welche sich innerhalb der Spitze der Mütze befindet - im innersten Kegel dagegen giebt es noch keinen Rufs.

Diese »innere Mütze « ist nicht zu verwechseln mit der bei weitem größeren und ausgezeichneteren »äußeren Mütze «, innerhalb welcher der Draht ebenfalls berußt wird, in dem

Haupttheile au einer breiteu Stelle und tiefer an zwei. Stel Nur bei genauen Versuchen kann man die Berufsus in der inneren Mütze nachweisen. - Die » außere Mitter nun besteht aus den in der inneren Mütze von einzelt befreiten Gasen, welche hier aber mit dem Sauerstoff de Luft verbrennen. Es ist eine große Wasserstoffgasflamme in welcher die Kohlentheilchen blendend weiß ergliche und sodann verbrennen. Sie verbrennen besonders im mit. leren Theile der Flamme: der untere Rand dieser Mitte. welcher auf dem Bilde in zwei Spitzen erscheint, ist nech nicht brennendes, sondern nur stark glühendes Gas. inden von diesem Theile der Zutritt der Luft durch die »Holleabgeschlossen ist, und daher glühen hier die Kohlentheichen auch noch nicht so hell. In der Spitze der » auferen Mütze« dagegen und überhaupt in den äußersten Theilen derselben verbrennt der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff zugleich, und leuchtet daher nicht mehr so dass hier die Mütze eine röthlichviolette Umgebung besitzt, welche dem Schleier völlig gleicht, auch eben so wie dieser keinen Russ giebt, aber eine sehr heftige Gluht entwickelt.

In Fig. 4, Taf. III, ist die Flamme in ihrer höchsten Entwicklung dargestellt; es zeigen sich darin deutlich alle Theile, wie in der Skizze, Fig. 8:

A ist die Hülle,

B der Schleier,

C der innerste Kegel,

D die innere Mütze,

E die äussere Mütze

F die Umgebung von E.

Der Schleier und die ihm ganz ähnliche Umgebung der leuchtenden Mütze pflegen sich bei einer lebhaften Flamme zu vereinigen, besonders bei breiten Lampenflammen, wie in Fig. 5.

Dass im Schleier der Kohlenstoff nicht leuchtet, hat seinen Grund darin, dass dort derselbe nicht glüht, sondern brennt, wie in der Umgebung der Lichtmütze.

Berzelius hat die blaue Hülle zwar bemerkt, verwechselt dieselbe aber mit dem innersten Gaskegel, und erklärt dieselbe gar nicht. Er erwähnt nur der Hülse, des inneren Kegels, der leuchtenden Mütze und der Umgebung dererst in dieser Umgebung geschehe, was doch nicht der Fall ist, da eben das Brennen des Wasserstoffgases in der leuchtenden Mütze selbst das Leuchten des Kohlenstoffs bewirkt. Ferner trennt er die schwach leuchtende Umgebung der leuchtenden Mütze nicht von dem eigentlichen Schleier. Und endlich sagt er, dass derselbe Theil, welcher bei der ruhigen Flamme die "Hülse" bilde, durch das Hineinblasen mit dem Löthrohre den sich dann zeigenden blauen Kegel bilde, welcher letztere aber eben der innerste Gaskegel ist. In Folge dieser Verwechslung bedarf auch die Erklärung, welche Berzelius, S. 26, von der Wirkungsweise der Löthrohrslamme giebt, nebst den beigegebenen Flammenbildern einer Modification, welche wir bescheidentlich dem nachsichtigen Urtheile des großen Chemikers unterstellen wollen.

Plattner deutet die "Hülle" schon richtiger; den Schleier übersieht er ganz und verwechselt ihn wohl auch mit der Umgebung der leuchtenden Mütze. Er erwähnt ferner des innersten Gaskegels, der Lichtmütze und deren Umgebung. Die chemische Natur der Hülle verkennt er ganz, indem er sich auf die unrichtigen Angaben in Berzelius Lehrbuch der Chemie (Auflage 3, Bd. I, S. 345) bezieht. Er irrt auch mit Berzelius über die Wirkung der Löthrohrslamme, und insbesondere über die Reductionsslamme und Oxydationsslamme. Auch ist seine Abbildung der Flamme sehr mangelhaft.

Knapp erwähnt nur drei Flammentheile, den innersten Gaskegel, die leuchtende Mütze, deren Natur er sehr richtig erklärt, und die Umgebung derselben, die er jedoch irrig nur für die Verbrennung der Kohle hält.

Dass das Leuchten der Kohle die Ursache des Lichts in der Flamme sey, kann man durch das Experiment zeigen, indem man einen Draht in die leuchtende Mütze hält, woran sich die Kohle dann abkühlt; es besindet sich dann über dem Drahte in der aufströmenden Lichtmasse ein dunkler, der leuchtenden Kohle entbehrender Schweis.

Beim Gebrauche des Löthrohrs kommt es uns theils auf

die Entwicklung hoher Temperatur, theils auf die Bentkung einer Oxydation oder auf Bewirkung einer Reducia an. - Eine hohe Temperatur bewirken wir dadurch, 📥 wir Luft in die Flamme hincinblasen, so dass also nur i der seitwärts gerichteten Flamme die Verbrennung sicht mehr bloss von aussen herein, sondern zugleich von inen heraus geschieht. Der heisseste Punkt ist allemal in der Verbrennung des Wasserstoffgases, dessen Hitze hier ned vermehrt wird durch Verbrennung des Kohlenstoffs, welch durch den raschen Luftzudrang von innen so rasch bewik wird, dass die Spitze des seitwärts geblasenen Flamments gels nicht mehr zum Leuchten kommt, und bei großer Odnung des Löthrohrs selbst die Lichtstreifen verschwinden, welche bei Fig. 6 und 7, Taf. III, noch sichtbar sind. Je mehr die Lichtstreifen verschwinden, desto stärker wird die röthlichviolette Umgebung, und eben so ist sie desto beiser - es sey denn, dass die Löthrohröffnung zu groß ser und der überschüssige Luftstrom die Hitze vermindere. h dieser röthlichvioletten Flamme liegt also die höchste Schmek-Die Hülse und der Schleier bleiben beim Gebrahitze. che des Löthrohrs ganz ungestört (Fig. 6 und 7), nur daß der Schleier durchbrochen wird.

Eine Oxydationsslamme bemerkt man entweder, inden man die Probe (das zu oxydirende) in einiger Entsernung vor der röthlichvioletten Flamme glüht, oder besser, wenn ein höherer Hitzegrad nöthig ist, indem man eine weitere Löthrohrspitze benutzt und etwas überschüssigen Sauerstoff in die Flamme strömen läst, so das in der röthlichvioletten Flamme selbst die Oxydation geschehen kann.

Eine Reductionsslamme bringt man hervor, indem man sich eines engeren Löthrohrs bedient, und nun die Probe mit der heftig brennenden, aber durchaus keinen überschüssigen Sauerstoff enthaltenden, röthlichvioletten Flamme ganz umhüllt, so dass der Kohlenstoff noch genöthigt ist, der Probe Sauerstoff zu seiner Verbrennung zu entziehen, wobei die als Unterlage benutzte Kohle besonders mitwirkt.

Bei jedem Gebrauche des Löthrohrs taucht man die Spitze

desselben gerade in die innere dunkelröthliche Mütze des ! Gaskegels, so dass man diesen ganz herausbläst; denn der l beim Blasen erscheinende blaue Strahl ist keineswegs, wie Berzelius sagt, die nach innen gewendete äusere Hülle, sondern der innere Gaskegel, wie die Abbildungen, Fig. 6 und 7, Taf. III, deutlich zeigen werden. Bei einer Kerzenflamme blase man gegen die Spitze des Kegels, da bei dieser derselbe sich höher erhebt, und näher am Dochte die 1 Zersetzungsproducte der fetten Säuren noch nicht stark genug erhitzt, und zur völligen Zersetzung in Kohlenstoff und Wasserstoff vorbereitet sind, sondern leicht mit auf die Probe geblasen werden und diese mit öligen Kohlenwasserstoffarten beschlagen. Bei einer Lampenflamme dagegen, welche von beiden breiten Seiten sehr zusammengedrückt ist, befindet sich der dunkle innerste Gaskegel der Gluht des Schleiers so nahe, dass hier die endliche Zersetzung weit rascher vor sich geht, weshalb der innerste Kegel hier nur sehr kurz, die innere Mütze der getrennten Gase dagegen ziemlich breit erscheint.

Die Producte einer vollkommen gut brennenden Flamme sind nun endlich etwas Wassergas, welches noch unmittelbar aus den fetten Säuren herstammt, viel Wassergas durch Verbrennung des Wasserstoffs gebildet, und viel Kohlensäure, von welcher ein kleiner Theil durch Verbrennung des Kohlenoxydgases im Schleier, bei weitem der größte Theil dagegen durch Verbrennung des Kohlenstoffs im Schleier und hauptsächlich in der wenig leuchtenden Umbung der Lichtmütze entsteht. Bei den Elainsäure enthaltenden Fetten wird auch noch Fettsäure (H+C<sup>10</sup>H<sup>8</sup>O<sup>3</sup>) sublimirt, welche man an einer berußten Metallplatte oder Scherbe über der Flamme auffangen kann.

Wird dem Dochte, so weit derselbe sich innerhalb der Destillationshitze befindet, zu viel Fett zur Zersetzung zugeführt, so dass der innere Gaskegel sich zu stark ausdehnt, so hört die richtige Verbrennung auf, indem ein Theil der Gase durch die leuchtende Mütze als dunkler Strom hindurchgeht, und hier zwar endlich ebenfalls völlig zersetzt.

wird, aber nicht völlig verbrennt. Denn der übernilig entwickelte Wasserstoff lässt die Kohle nicht genügend w Verbrennung kommen, und dieselbe erreicht den kühlere Raum bevor sie verbrannt ist, und erscheint als Rufs oder Schwalch über der Flamme. Es wird diess besonder de durch begünstigt, dass die Zersetzung des Kohlenwausstoffgases innerhalb der Lichtmütze mit großer Heftigkei geschicht, und durch die damit verbundene Ausdehnung der sich trennenden Gase den Strom des brennenden Wasse stoffs auseinandertreibt, wodurch über der Spitze der Flamm ein kühlerer Raum entsteht. Man kann dasselbe bewirken wenn man ein Licht rasch seitwärts oder aufwärts beweit wodurch ebenfalls der Kohlenstoff unverbrannt aus der bei ssen Flamme heraustritt, und serner geschieht dieselbe Rus entwicklung, wenn man mit einem zu weiten Löthrobre i die leuchtende Mütze hineinbläst und dort durch Abka lung die richtige Verbrennung stört.

Gelangt der Docht seitwärts oder nach oben in die Sphinder Verbrennung, also bis in den Schleier oder bis in de Lichtmütze, so beginnt derselbe, als Kohle, zu erglühe und zu verbrennen. Da er aber kühler ist als die leuch tende Mütze und der Schleier, so sublimirt sich leicht de Kohlenstoff an ihm, wie an einem in die Flamme getauch ten Drahte, und bildet einen schwarzen Schild, Dieb ode Schnuppe genannt, welcher die Flamme verdunkelt.

Diese genaue Kenntnis der Lichtslamme und der in der selben vorgehenden Processe scheint mir zu einer rationel len Anwendung des Löthrohrs nothwendig. Sollte diese meine anspruchslose Arbeit zur Vervollständigung und Berichtigung meiner Beobachtungen anderen, mit solchen Untersuchungen vertrauteren Männern Veranlassung geben, sowürde meine Arbeit dadurch in meinen Augen einigen Wertlerhalten.

V. Vergleichende Uebersicht der natürlichen Silicate nach den Sauerstoffverhältnissen ihrer Bestandtheile; von C. Rammelsberg.

Gewiss ist schon häufig von den Mineralogen und Chemikern das Bedürfniss empfunden worden, die überaus zahlreiche Classe der Silicate nach ihrer chemischen Zusammensetzung so geordnet zu sehen, dass dabei das rein Factische, nämlich das Verhältniss von Säure und Basis (und Wasser) die Anordnung bedinge. Dieses Verhältniss wird aber durch die relativen Sauerstoffmengen der Bestandtheile ausgedrückt, welche ja bei den Silicaten gleich wie bei allen Sauerstoffsalzen in einer einfachen Beziehung zu einander stehen. Existirt einmal eine solche Uebersicht, wie sie im Nachfolgenden mitgetheilt wird, so ist es auch leicht. jede neue Analyse, mag sie nun ein schon bekanntes oder ein neu aufgefundenes Silicat betreffen, mit den vorhandenen zu vergleichen, und somit zu erfahren, ob die untersuchte Substanz wirklich eine neue sey. Der im Früheren mitgetheilte Entwurf eines rein chemischen Mineralsystems ') ist für diesen Zweck weniger geeignet, weil dort die Zusammensetzung der Silicate durch rationelle Formeln ausgedrückt ist, die, wie nothwendig sie auch für unsere Vorstellungen über die Constitution der einzelnen Verbindungen seyn mögen, doch immer nur hypothetisch sind, und jedesmal ein Zusammenrechnen der Sauerstoffmultiplen erfordert. Ferner stehen dort die Silicate streng nach den Basen geordnet, so dass dasselbe Sauerstoffverhältnis, wenn isomorphe Bestandtheile gleich krystallisirende Verbindungen erzeugen, an mehreren Stellen aufgesucht werden müßte.

Im Nachfolgenden sind die Silicate unter drei Hauptabtheilungen gebracht, nämlich je nachdem sie Oxyde von der Form R oder R oder gleichzeitig beide als Basen enthalten. Jede dieser Abtheilungen zerfällt in die der wasser-

<sup>1)</sup> Diese Annalen, Bd. 71, S. 477.

freien und wasserhaltigen Verbindungen. Indem wir die Verbindungen aller Basen von analoger Zusammensetzun unter eine Abtheilung brachten, wollen wir natürlich nich behaupten, dass sie sammt und sonders isomorph sind, want von einem Theil derselben mit Sicherheit bekannt, von einem anderen wahrscheinlich ist. Jedenfalls hat eine seiche Anordnung den Vortheil, dass wirkliche Isomorphise dadurch leicht aufgefunden werden können, im Fall die betreffenden Körper krystallisirt vorkommen. Ueberhauf möchten die Bemerkungen am Schluss unserer Uebersich den Beweis liefern, dass dieselbe zu manchen interessen ten Vergleichen und Fragen führt, die allerdings zum Thei von der Zukunst ihre Lösung erwarten.

Oefters sind für dieselbe Substanz mehrere Sauerstoff multiplen angeführt, aus Analysen abgeleitet, deren Differenz entweder in Mängeln der Analyse selbst, oder in un vollkommener Reinheit des Materials, oder endlich dari seinen Grund hat, dass verschiedene Substanzen unter gleichem Namen untersucht wurden. Hier ist eine Kritik nutürlich sehr schwer, oft unmöglich, da leider noch imme Mineralanalysen ohne Hinzufügung einer anderweitigen Charakteristik des Stoffes publicirt werden, wie die Beispiel von Andalusit, Fibrolith, Bucholzit, Sillimanit, Phillipsit Gismondin etc. beweisen.

Alle Silicate, welche dieserhalb an getrennten Stelles mehrfach angeführt werden mussten, sind mit einem \* be zeichnet.

Die Einheit des Sauerstoffverhältnisses ist die Basis È in den Abtheilungen I und III, und R in der Abtheilung II.

Die beigefügten empirischen Formeln geben weiter nicht als die Natur der Basen und das atomistische Verhältnis zwischen den Bestandtheilen an.

# I. Silicate von Basen R.

## A. Wasserfreie.

	Ř. Ši.	
Phenakit	1:1	Be³ Si
Tephroit		Mn³ Ši
Eisensilicat		Fe <sup>3</sup> Si (Frischschlacke)
Knebelit		(Mn, Fe) <sup>3</sup> Si
Olivin )		
Hyalosiderit		(Mg, Fe) <sup>8</sup> Si
Batrachit		(Ca, Mg, Fe) <sup>3</sup> Si
Gadolinit		(Če, Fe, Y) Si?
Williamit		Żn <sup>8</sup> Si
Troostit	$1:\frac{5}{4}$	(Mn, Fe)12 Si5
Wollastonit	$1:\overset{\bullet}{2}$	Ċa³ Si²
Augit * (Diallag, Bron-		
cit, Hypersthen)		R'Si2 und R's (Al, Si)2
Mangankiesel		Mn <sup>3</sup> Si <sup>2</sup> u. (Mn, Fe) <sup>3</sup> Si <sup>2</sup>
Nephrit *	$1:\frac{9}{4}$	(Ca, Mg) <sup>4</sup> Si <sup>3</sup> , Damour, Schaffhäutl.
Hornblende *		R' Si's und R' (Al, Si)3
Arfvedsonit		(Fe, Na)4)Si3
Aegirin ·		(Ca, Mg, Fe, K, Na)4 Si3
Hornblende *	$1:\frac{7}{3}$	Rº Si <sup>7</sup> ?
Babingtonit	$1:\frac{5}{2}$	(Ča, Fe)6 Ši5
Talk		Mg <sup>6</sup> Ši <sup>5</sup>
Speckstein	$1 : \frac{8}{3}$	Mgº Si8
Kalktrisilicat	1:3	Ca Si
Jeffersonit *		(Ca, Mn, Fe) Si, Keating?
Poggendors Annal. Bd. 1	LXXII.	7

# B. Wasserhaltige.

	Ř. Ši. Ħ.	
Nemalith, Thoms.	1: 1/3: 1/8	(Mg, Fe) Si, His
Sideroschisolith	1: \frac{1}{2}: \frac{1}{3}	Fe Si, H2
Villarsit	1:1:4	(Mg, Fe, Mn) 12 Si4
Kieselzinkerz	•	Znº Siº, Hª
oder	: *	Zn <sup>3</sup> Si, H <sup>2</sup>
Mangankiesel, schwar-	.	
zer	1:1:1	Mn°Si, H°?
Cerit		(Če, La, Fe) Si, 1
Serpentin )		
Metaxit, Kühn	$1: \tfrac{4}{3}: \tfrac{2}{3}$	(Mg, Fe) Si 4, H•
Talksilicat v. Zermatt	: 1	- , <u>H</u> •
Antigorit	$1: \frac{3}{2}: \frac{1}{4}$	Ř <sup>4</sup> Si <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> )
oder	: 1/3	Ř 10 Ši5, Ħ2
Chrysotil		Ř⁴Ši², Ħ³, R. v. K
oder	$: \frac{9}{7} : \frac{5}{7}$	Ř <sup>7</sup> Ši <sup>3</sup> , Å <sup>5</sup> , Deless
Hydrophit	$1: \frac{3}{2}: 1$	Ř <sup>2</sup> Ši, <del>Ř</del> <sup>2</sup> ?
Gymnit	: 8/2	Mg <sup>2</sup> Si, H <sup>3</sup>
Schillerspath	1: 8 : 8	Ř <sup>15</sup> Ši <sup>8</sup> , Ħ <sup>9</sup> , Köhle1
oder	$: \frac{9}{5} : \frac{4}{5}$	R 5 Si 3, H 4, R.
Retinalith	: 8	(Na, Mg)5 Si3, H8
Monradit	$1:2:\frac{1}{4}$	(Mg, Fe) <sup>12</sup> Si <sup>8</sup> , <b>H</b> <sup>8</sup>
Pikrosmin	: 1/2	Mg <sup>6</sup> Si <sup>4</sup> , H <sup>3</sup>
Aphrodit )	: <del>2</del>	Mg <sup>3</sup> Si <sup>2</sup> , H <sup>2</sup>
Pikrophyll (	• 3	(Mg, Fe)3 Si2, H2
Dioptas	1:2:1	Ċu³ Si², Ħ³
Kieselkupfer )	: 2	Cu <sup>3</sup> Si <sup>2</sup> , H <sup>6</sup>
Dermatin \$	. 2	(Mg, Fe)3, Si2, H6

<sup>1)</sup> Ist nach Connel ein Carbonat. S. das System, Abthlg. Carbonate

2)  $\dot{R} = \dot{M}_g$ ,  $\dot{F}_e$ . - 3)  $\dot{R} = \dot{M}_g$ ,  $\dot{F}_e$ ,  $\dot{M}_n$ .

The state of the s

k

		Ř. ŠI. H.	
Pektolith		$1: \frac{1}{3}: \frac{1}{5}$	(Ča, Na, K)15 Ši11, H8
Spadait		$1:\frac{1}{5}:\frac{4}{5}$	Mg Si4, H4
Kerolith *		$1:\frac{5}{2}:\frac{4}{3}$	Mg6Si5, H8, Delesse
	oder	$: 2 : \frac{3}{2}$	Mg <sup>6</sup> Ši <sup>4</sup> , H <sup>9</sup> , Kühn
Krokydolith		$1:\tfrac{5}{2}:x$	(Na, Fe)6 Si5, Hx
<b>Pimelith</b>		$1:3:\frac{1}{2}$	(Ni, Mg)2 Si2, H
Meerschaum		: 1	MgSi, H
	und	: 2	- , H²
Chlorophäit		1:3:6	Fe Si, H <sup>6</sup>
Okenit	•	1:4:2	Ċa <sup>3</sup> Si <sup>4</sup> , Ĥ <sup>6</sup>

# II. Silicate yon Basen R.

# A. Wasserfreie.

	R. si.	
Staurolith * v. St. Gott-	:	
hardt	$1:\frac{1}{2}$	(Al, Fe) <sup>2</sup> Si
Staurolith * v. Airolo		(Al, Fe)3 Si2
Cyanit		
Sog. Andalusit *	$1:\frac{2}{3}$	Al <sup>3</sup> Si <sup>2</sup>
Sillimanit *?		
Talksteinmark )		
Andalusit * )	•	
Chiastolith	1: 3	Äl <sup>4</sup> Ši <sup>3</sup>
Fibrolith )	_	10.0
Staurolith * v. Ural		
Bretagne	$1:\frac{4}{5}$	(Al, Fe) <sup>5</sup> Si <sup>4</sup>
Xenolith )		)
Bucholzit?	1:1	ÄlSi
Sillimanit?		)

100		Ţ,
	R. Si.	
Zirkon ) Malakon )	1:1	ZrSi
Bamlit	1:3	Äl <sup>2</sup> Ši <sup>3</sup>
Agalmatolith *	1:3	AlSi*, Lychn.
		Į.
В	. Wasserha	
	R. Si. H.	1
Opalin - Allophan	1: 1 : 2	ÄlºSi, H''
Allophan	$1:\frac{2}{3}:\frac{4}{3}$	Ala Sia, His
Kieselsinter v.Freiberg	: 2	(Fe, Mn) 3 Si 2, H 18
Wörthit	1: 5 : 1	Al'Si', H'

**Pholerit** Steinmark z. Th. : 1 (Äl, Fe)Si, H<sup>a</sup> ? **Plinthit** 1: 1: 3 | AlSi, H2, Brongn. Kaolin Äla Si4, H6, Forch oder Äl2Si3, H6 v. Passau ) (Fe, Al)2 Si2, A6 Eisensteinmark ÄlŠi2, H3 Razoumowskin 1:2:1: 2 (Fe, Al)Si2, H6 **Erinit** FeSi3, H Anthosiderit Pyrophyllit v. Spaa Cimolit Rhodalith

# III. Silicate von Basen R und R.

### A. Wasserfreie.

	Ř. Ä. ši.	
Polyadelphit * 1) 2)	$1: \frac{1}{6}: 2$	Ř <sup>18</sup> , Äl, Ši <sup>12</sup>
Boltonit	1: ‡ : 2	Mg12, (Al, Fe), Si8?
Polylith	$1: \frac{1}{3}: \frac{3}{2}$	R18, Al2, Si9?
Gedrit	$1: \frac{1}{3}: \frac{5}{3}$	(Fe, Mg), Al, Si.
Humboldtilith	$1: \frac{1}{2}: \frac{8}{2}$	(Ċa, Mg, K), Äl, Ši
Raphilith		()6, Äl, Ši <sup>7</sup> ?
Lievrit	$1:\frac{2}{3}:\frac{4}{3}$	(Fe, Ca)9, Fe2, Si4
Allanit )		Ř, Äl², Ši <sup>5</sup>
Cerin 3)	$1:\frac{2}{3}:\frac{5}{3}$	R <sup>9</sup> , (Äl, Fe) <sup>2</sup> , Si <sup>5</sup>
Orthit 4)		Ř, Äl², Ši <sup>5</sup>
Jeffersonit *, Thoms.	: 7/8	Ř, Äl², Ši¹?
Glaukophan		$ \dot{\mathbf{R}}^{9}, \ddot{\mathbf{A}} ^{2}, \ddot{\mathbf{S}}i^{10}$
Xanthit	$1:\frac{6}{7}:\frac{3}{2}$	(Ca, Mn)14, R4, Si7?
oder	4 : 4 8	R <sup>27</sup> , Äl <sup>4</sup> , Ši <sup>12</sup> ?
Gehlenit	1:1:4	(Ca, Mg,Fe)6,(Al,Fe)3,Si4
Euklas	$1:1:\frac{3}{2}$	Be <sup>6</sup> , Al <sup>2</sup> , Si <sup>3</sup>
Sarkolith \		(Na, Ca)3, Al, Si2
Granat		R <sup>3</sup> , R, Si <sup>2</sup>
Vesuvian \	: 2	
Glimmer *, einaxiger		(K, Mg, Fe)3, (Äl, Fe), Si2 R3, (Äl, Fe), Si2
Polyadelphit *		R³, (Al, Fe), Si²

<sup>1)</sup> VVegen der Unsieherheit, welche in Betreff des Oxydationsgrades vom Eisen bei vielen Silicaten berrscht, sind dieselben oft an zwei verschiedenen Stellen aufgeführt, einmal mit Berechnung des Eises als Fe, das andere Mal als Fe. Gewiss enthalten sie nicht selten beide, und ihre Zusammensetzung ist deshalb noch nicht mit Sicherheit anzugeben.

<sup>2)</sup> R=Ca, Mg, Fe, Mn. - 3) R=Ca, Ce, Fe. - 4) R=Ca, Ce, Y, Fe.

	Ř. Ř. ši.	
Nuttalith ')	· -	R <sup>6</sup> , Äl <sup>2</sup> , Ši <sup>5</sup>
Tachylith 2)	: 3	Ŕ³, Äl, Ši³
Beryll		Bes, Al, Sis
Wichtyn 3)	: 4	R <sup>a</sup> , R, Si <sup>4</sup>
Perthit	1: 4 : 25	1
Isopyr *		<b>2.</b>
Mejonit 4)		
Epidot 5)	1	
Thulit 6)	1.0.0	D 3 D 2 C 2
Puschkinit 7)	1:2:3	Ř³, <b>Ř</b> ², Ši³
Manganepidot 8)		
Saussurit 9)		
Skapolith )		(No Call Tie Sta
Porcellanspath	1:2:4	(Na, Ca) <sup>3</sup> , Al <sup>2</sup> , Si <sup>4</sup>
Weissit	1:2:6	(Ca, Mg, Fe)3, Al2, Si
Porcellanspath * 10)	$1: \frac{9}{4}: \frac{9}{2}$	(Na, Ca)4, Al3, Si6 (1)
Dipyr	$1: \frac{9}{4}: \frac{21}{4}$	
Chloritoid *, Erdm.	1:3:2	1
Wernerit * '1')		
Anorthit 12)		
Indianit 18)		D
Amphodelith 14)	1:3:4	Ř <sup>3</sup> , Ř <sup>3</sup> , Ši <sup>4</sup>
Wehrlit 15)		
Lepidomelan 16)		
	) Ř=Čo ×-	. K. Fe. — 3) Ř≕Ňa. Ča. Mø.

<sup>1)</sup> R = Ca, Na, Fe. - 2) R = Ca, Mg, K, Fe. - 3) R = Na, Ca, Mg, - 4) R=Ca R=Al. - 5) R=Ca R=Al, Fe. - 6) R=Ca, Fe  $\ddot{\mathbf{R}} = \ddot{\mathbf{A}}$ l. - 7)  $\dot{\mathbf{R}} = \ddot{\mathbf{C}}$ a,  $\dot{\mathbf{M}}$ g,  $\dot{\mathbf{F}}$ e  $\ddot{\mathbf{R}} = \ddot{\mathbf{A}}$ l,  $\ddot{\mathbf{F}}$ e. - 8)  $\dot{\mathbf{R}} = \ddot{\mathbf{C}}$ a,  $\dot{\mathbf{M}}$ n,  $\dot{\mathbf{F}}$ e R=Al, Fe, Mn. — 9) R=Ca, Mg, Fe, Na R=Al. 10) Enthalt nach neueren Versuchen Na Cl.

<sup>11)</sup> R=Ca R=Al. - 12) R=Ca R=Al. - 13) R=Ca, Na R=Al. - 14) R = Ca, Mg R = Al - 15) R = Ca, Re R = Re -16) R=K, Fe R=Fe, Al.

	R. R. Si.	1
Nephelin, Eläolith )		(K, Na) <sup>2</sup> , Al <sup>2</sup> , Si <sup>3</sup>
Wernerit *, Wolff	1:3:3	Ca <sup>2</sup> , Äl <sup>2</sup> , Ši <sup>3</sup>
Barsowit )		Ca <sup>8</sup> , Äl <sup>8</sup> , Ši <sup>5</sup>
Bytownit \( \rangle \)	1:3:5	(Ca, Na)3, (Al, Fe)3, Si
Cordierit )	. :	(Mg, Fe)3, (Al, Fe)8, Si
Ryakolith \	:	(K, Na), Al, Si <sup>2</sup>
Labrador	: .	(Na, Ca), Al, Si <sup>2</sup>
Isopyr *	1:3:6	Ca, (Al, Fe), Si <sup>2</sup>
Pinit * v. Auvergne,	•	
Stolpen		(K, Mg, Fe), Al, Si <sup>2</sup>
Leucit )		K3, Äl3, Ši8
Andesin }	1:3:8	(Na, Ca)3, Al3, Si8
Oligoklas )		(Na, Ca), Al, Si <sup>3</sup>
Achmit }	1:3:9	Na, Fe, Si <sup>3</sup>
Feldspath ') bis 4)	1:3:12	Ř, Äl, Ši <sup>4</sup>
(Albit, Periklin)		
Saphirin	1:4:1	(Mg, Fe)3, Al4, Si?
Diploit		(Ca, Mg, K) <sup>3</sup> , Al <sup>4</sup> , Si <sup>5</sup>
Spodumen	1:4:12	(Li, Na)3, Al4, Si12
Petalit	1:4:20	, Ši <sup>20</sup>
Kastor ·	1:6:27	Li, Äl <sup>2</sup> , Ši <sup>0</sup>

	Ř. Ä. Ši. H.	
Pyrallolith	1: 1 : 27:3	(Mg, Ca) <sup>80</sup> , (Al, Fe) <sup>q</sup> ,
•		Ši <sup>27</sup> , Ħ•
Metaxit	1: 1 : 3 : 3	Mg12, (Al, Fe), Si6, H9
Saponit *	$1: \frac{2}{7}: \frac{1}{7}: \frac{5}{7}$	Mg6, (Al, Fe), Si2, H6
Steatit *	$1: \frac{1}{2}: 1: 1$	Mg6, (Al, Fe), Si2, H6?

<sup>1)</sup> R = K - 2) R = Na. - 3) R = K, Na. - 4) R = Na. K.

ŀ	Ř. Ř. ŠL 🖳	
Pyrosklerit '	1: 1: 2: 2: 2	(Mg, Fe)*, Al, Si*, H4 ?
Kämmererit	1	Mg°, Äl, Ši², H°
Seifenstein *	$1: \frac{1}{2}: \frac{5}{2}: 1$	Mg <sup>6</sup> , Äl, Ši⁴, ∰•
und	: \$	Ħ10
Stilpnomelan	$1: \frac{1}{2}: 3:1$	Fe <sup>6</sup> , Äl, Ši <sup>6</sup> , Ä <sup>6</sup>
Thuringit	1: \$: \$: \$	Fe', Fe', Si', H':
Chonikrit	1: 3: 5: 3	(Mg, Ca)°, Al°, Si°, H°?
oder viell.	: 3 : 3 : 3	Ř <sup>4</sup> , Äl, Ši <sup>2</sup> , <b>Å</b> <sup>3</sup>
Ripidolith	1: 3:1:3	(Mg, Fe)12, (Al, Fe)1,
_		äi⁴, <b>H</b> •, <b>R</b> .
oder	: 4 : 8 : 4	(Mg, Fe)*, Äl*, Ši*, Ä*
		v. Kok
oder	: 1 : 1 : 1	(Mg, Fe), Al, Si2, H2,
		Varrentr.
Chlorit (Pennin,		
Leuchtenbergit)	1: 4: 5: 4	Mg <sup>12</sup> , (Al, Fe) <sup>2</sup> , Si <sup>5</sup> , H <sup>9</sup>
		R., Marign.
oder	: 8 : 6 : 4	Ř <sup>5</sup> , Äl, Ši <sup>2</sup> , Ĥ <sup>4</sup> ,
		v. Kob. Varrentr.
		R <sup>5</sup> , R, Si <sup>2</sup> , H <sup>4</sup> , Herm.
Steatit * v. Ural )	1:1:1:1	Mg <sup>3</sup> , Al, Si, H <sup>3</sup>
Cronstedtit }	1:1:1:1	(Fe, Mn, Mg) <sup>3</sup> , Fe, Si, H <sup>3</sup>
Glottalith	1:1:3:3	Ca <sup>3</sup> , Äl, Si <sup>3</sup> , H <sup>9</sup>
Kerolith *	: 5	Mg³, Äl, Si³, H¹⁵?
Bergholz v. Sterzing	1:1:5:5	Mg <sup>3</sup> , Fe, Si <sup>5</sup> , H <sup>5</sup>
Prehnit	$1: \frac{3}{4}: 3: \frac{1}{2}$	Ca <sup>2</sup> , (Äl, Fe), Si <sup>2</sup> , H
Groppit *	: 1/2	(Mg, Ca, K)2, R2, Si2, H
Seybertit ')	$1: \frac{3}{2}: \frac{3}{4}: \frac{1}{4}$	Ř <sup>4</sup> , Äl <sup>2</sup> , Ši, Ħ?

<sup>1)</sup> R=Ca, Mg, Fe.

	Ř. Ä. Ši. Ħ.	<u> </u>
Xanthophyllit	$1:\frac{7}{4}:\frac{3}{4}:\frac{1}{8}$	Ř <sup>12</sup> , Äl <sup>7</sup> , Ši <sup>3</sup> , H <sup>4</sup> ?
Chloritoid *		
Bonsd.	$1:2:\frac{5}{3}:\frac{2}{3}$	(Mg, Fe), Ale, Sis, He
Zeuxit	$1:2:3:\frac{2}{3}$	(Ca, Fe)3, (Äl, Fe)2,
		Äi³, Ĥ²
Praseolith	. :1	(Mg, Fe)3, (Al, Fe)2,
,		Ši³, Ĥ³
Ottrelith 1)		
Groppit * 2)	1:2:4:1	R <sup>3</sup> , Al <sup>2</sup> , Si <sup>4</sup> , H <sup>3</sup>
Svanberg)		
Palagonit 3)		Ř <sup>3</sup> , R <sup>2</sup> , Si <sup>4</sup> , H <sup>9</sup>
Iberit	ľ	(Fe, K) <sup>3</sup> , Al <sup>3</sup> , Si <sup>4</sup> , H <sup>3</sup>
Karpholith	: 2	$(Fe, Mn)^s$ , - , - $H^6$ ?
Thomsonit		
(Comptonit)	: <del>7</del>	(Na, Ca) <sup>8</sup> , - , - H <sup>7</sup>
Gismondin *	$1:3:\frac{9}{2}:\frac{9}{2}$	$(\mathring{C}a, \mathring{K})^2, \mathring{A}l^2, \mathring{S}i^3, \mathring{H}^9$
		Marign.
Pinit v. Penig	$1:3:5:\frac{2}{3}$	(Fe,K)3, (Al, Fe)3, Si5,H2
Bonsdorffit )		(Fe,Mg) <sup>3</sup> ,(Al,Fe) <sup>8</sup> ,Si <sup>5</sup> ,H <sup>2</sup>
Esmarkit	: 1	R <sup>3</sup> , Al <sup>3</sup> , Si <sup>5</sup> , H <sup>3</sup>
Chlorophyllit 4)	: <del>4</del>	R <sup>3</sup> , Al <sup>3</sup> , Si <sup>5</sup> , H <sup>4</sup>
Fahlunit )	: 2	R <sup>3</sup> , (Al, Fe) <sup>3</sup> , Si <sup>5</sup> , H <sup>6</sup>
Brevicit )		$(\dot{N}a, \dot{C}a)^3, \ddot{A}\dot{I}^3, - , -$
Mesole	: 8/3	, - , - , <u>H</u> <sup>8</sup> ?
Xylith }	1:3:6:1	(Ca, Mg), Al, Si <sup>2</sup> , H
Gigantolith \		(Fe, Mg, K), , -
Mesotyp (Natrolith)	1:3:6:2	Na, Al, Si <sup>2</sup> , H <sup>2</sup>
	1	

<sup>1)</sup>  $\dot{R} = \dot{F}e$ ,  $\dot{M}n$ . - 2)  $\dot{R} = \dot{M}g$ ,  $\dot{C}a$ ,  $\dot{K}$  - 3)  $\dot{R} = \dot{C}a$ ,  $\dot{M}g$ ,  $\dot{N}a$ ,  $\dot{K}$   $\ddot{R} = \ddot{A}i$ ,  $\ddot{F}e$ . - 4)  $\dot{R} = \dot{M}g$ ,  $\dot{F}e$ .

	Ř. Ř. ši. H.	
Mesolith * (kalk-		
halt. Mesotyp	1:3:6:2	(Na, Ca), Äl, Ši*, #
Lehuntit \		Na, Al, Si', H'
Skolecit		Ċa, -, - , -
Caporcianit >	: 3	-,-,-,-
Mesolith * (natron-		
halt. Skolecit)		(Ca, Na) - , -, -,
Phillipsit * v. Vesuv	: 7/2	(K, Ca)2, Al2, Si4, H7,
_		Mariga
Pyrargillit	: <b>4</b>	(Mg, Fe), Al, Si2, H4
Hisingerit	: 6	Fe, Fe, Si <sup>2</sup> , H <sup>0</sup> ?
Phakolith	$1:3:\frac{1}{2}:\frac{9}{2}$	Ċa <sup>2</sup> , Äl <sup>2</sup> , Ši <sup>5</sup> , H <sup>•</sup> , R.
oder	1:2:5:3	Ċa³,Äl²,Ši⁵,Ħ°, Anders.
Saccharit	$1:3:8:\frac{1}{2}$	(Na, Ca)6, Al6, Si16, H3
Analcim )	: 2	Na³, Äl³, Si⁵, H•
Ledererit }	: 2	(Na, Ca)3, Al3, Si3, H
Cluthalith	: 3	(Fe, K) <sup>3</sup> , -, -, H <sup>9</sup>
Laumontit *	: 4	Ċa³, Äl³, Ši³, Ħ12
Phillipsit * von Ir-		(Ca, Na, K)3, Al3, Si3, H15
land ')	: 5	Conn.
Herschelit )		(Na, Ca)3, Äl3, Ši3, #14
Chabasit *)	: 6	Ċa³, - , - , #18
Gmelinit }	: 0	(Na, Ca)3, - , - , -
Chabasit *	1:3:9:6	Ċa, Äl, Si <sup>3</sup> , H <sup>6</sup>
Faujasit	1:3:10:8	(Na, Ca)3, Al3, Si10, H24
Aedelforsit	1: 3:12: 4	Ċa, Äl, Ši <sup>4</sup> , Ĥ <sup>4</sup>
Brewsterit	: 5	(Ba, Sr), Al, Si <sup>4</sup> , H <sup>5</sup> , R.
Stilbit		Ċa, Äl, Ši <sup>‡</sup> , Ĥ <sup>6</sup>

<sup>1)</sup> Ucbereinstimmend mit L. Gmelin's Analysen.

	Ř. R. Si. H.	
Sismondin	1: 15: 9 : 5	Fe4, Äl5, Si3, H5, Del.?
Harmotom *	$1: \frac{7}{2}: 11: 6$	Ba6,Al7,Si22,H36,Köhl.
Harmotom * \		Ba3, Al4, Si10, H18,
DI :11: -: . *		v. Kobell
Phillipsit *	1: 4:10: 6	(Ca, K) <sup>8</sup> , Ål <sup>4</sup> , Ši <sup>10</sup> , Ĥ <sup>18</sup>
Laumontit *		Köhl.
)	1	Ca³, -, - , - (die früh. Analys.)
Huronit	1:4:6:1	(Ca, Fe) <sup>3</sup> , Al <sup>4</sup> , Si <sup>6</sup> , H <sup>3</sup>
Aspasiolith	$1:4:7:\frac{5}{4}$	(Mg, Fe) <sup>8</sup> , Äl <sup>4</sup> , Ši <sup>7</sup> , H <sup>5</sup>
Pinit v. Aue	:2	(Fe, K) <sup>3</sup> , Äl <sup>4</sup> , Ši <sup>7</sup> , H <sup>6</sup>
Chalilith	:4	(Fe, Ca, K) <sup>3</sup> , (Al, Fe) <sup>4</sup> ,
Chairmin	, <u>-</u>	Si <sup>7</sup> , H <sup>12</sup> ?
Zeagonit (Gismon-		
din *)	: 5	Ca3, Al4, Si7, H15
Leonhardit	1: 4:11: 5	Ċa³, Äl+, Ši11, Ĥ15
Heulandit (Beau-		
montit)	1:4:15:6	Ca3, Al4, Si15, H18
Diphanit	$1:\frac{9}{2}:\frac{1}{4}:1$	(Ca, Fe)4, Al6, Si5, H4
Polyargit	$1:5:7:\frac{4}{3}$	(K, Ca)3, Al5, Si7, H4
Poonahlith	1:5:8:4	Ċa <sup>3</sup> , Äl <sup>5</sup> , Ši <sup>8</sup> , H <sup>12</sup>
Antrimolith	: 5	(K, Ca) <sup>8</sup> , Al <sup>5</sup> , Si <sup>8</sup> , H <sup>15</sup>
oder viell.	1:6:9:5	R, Äl <sup>2</sup> , Ši, H <sup>5</sup>
Onkosin	1: 5:10: $\frac{8}{2}$	(K, Mg)6, Al10, Si20, H9?
Neurolith	1: 5:24: 2	(Mg, Ca)3, Al5, Si24, H6?
Rosellit	1:6:8:2	(Mg, Ca, K) <sup>3</sup> , Al <sup>6</sup> , Si <sup>8</sup> , H <sup>6</sup>
Killinit	1:6:12:4	(K, Fe), Al <sup>2</sup> , Si <sup>4</sup> , H <sup>4</sup> ?
Pinguit	:15	Fe, Fe <sup>2</sup> , Si <sup>4</sup> , H <sup>15</sup>
Damourit	1:9:12:2	K, Al <sup>3</sup> , Si, H <sup>2</sup>
Pyrophyllit *, vom		l
Ural (Vermiculit)	1: 9:20: 3	$/\dot{H}g^{3}$ , $\ddot{H}^{9}$ , $\ddot{G}^{20}$ , $\dot{H}^{9}$

	i i	Ŕ.	ï.	Si.	Ĥ.		
Epistilbit		1:	9	: 30	: 5	(Na, Ca), Äl3, Ši10, H	,
Agalmatolith *		1:	12	:21	: <b>3</b>	K, Äl <sup>4</sup> , Ši <sup>7</sup> , <b>H</b> <sup>3</sup> ?	

Ein Blick auf die im Vorstehenden mitgetheilten Sauerstoffproportionen in den Silicaten lehrt sogleich, dass nehen vielen sehr einfachen auch solche in nicht unbeträchtlicher Zahl vorkommen, welche zu einer wiederholten Untermchung auffordern. Obgleich wir alle diejenigen Substanzen nicht mit aufgenommen haben, welche offenbar aus der Zersetzung anderer Silicate hervorgegangen sind, und demgemäs fast nie bestimmte Verbindungen repräsentiren, so möchten doch auch noch manche der angeführten zu dieser Klasse gehören. Bei anderen ist gewiss oft mindere Reinheit der untersuchten Probe der Grund des mangelnden einfachen Verhältnisses. Zwei Umstände kommen aber ausserdem noch in Betracht für die Deutung der Silicatmischungen. Der eine oben bereits angedeutete, der viele Formeln unsicher macht, ist der Oxydationsgrad des Ei-Der andere liegt in der Rolle, welche die Thonerde (auch das mit ihr isomorphe Fe und die Basen R überhaupt) in den Silicaten spielt. Während sie in der Mehrzahl der Fälle als Basis auftritt, und dann eben so viel oder mehr Sauerstoff als die Basen R enthält, kommt sie in manchen Silicaten in geringerer Menge vor, so dass ihr Sauerstoffgehalt geringer ist als der der Basen R. Die Thonerde enthaltenden Hornblenden und Augite haben zuerst die Ansicht hervorgerufen, dass die Thonerde auch als elektronegativer und die Kieselsäure ersetzender Bestandtheil vorhanden seyn könne, die dadurch unterstützt wird, daß beide Körper demselben Krystallsystem angehören, und daß ihre Atomyolume in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen, was ohne Zweifel eine Grundbedingung für die Isomorphic ist. Da jeues Verhältnis, wie es scheint, das von 2:3 ist, so würden 3 At. Äl die Stelle von 2 At. Si einnehmen können. Scheerer hat noch vor Kurzem durch Berechnung der Analysen von Augiten, Hornblenden und verwandten Mineralien die einfachen Sauerstoffproportionen dargethan, welche sich unter dieser Annahme ergeben '), und wir wollen hier nur eine Zusammenstellung der Silicate versuchen, welche, wenn in ihnen die Thonerde (und das Eisenoxyd) der Kieselsäure hinzugerechnet wird, einfache Sauerstoffverhältnisse und eben solche Formeln geben.

#### A. Wasserfreie.

1) Sauerstoff von R und (Si+Al)=1:2 R³(Si, R)².

Thonerdehaltige Augite, Diallag (Broncit),
Hypersthen, Gedrit, Polylith, Xanthit (?),
Humboldtilith, Lievrit.

2) 
$$\dot{\mathbf{R}}: (\ddot{\mathbf{S}}\mathbf{i} + \ddot{\mathbf{R}}) = 1: 2\frac{1}{4}.$$
  $\dot{\mathbf{R}}^4 (\ddot{\mathbf{S}}\mathbf{i}, \ddot{\mathbf{R}})^3.$  Hornblende.

B. Wasserhaltige.

# 1) 1:2.

Kämmererit	$\dot{M}g^{8}(\ddot{S}i, \ddot{A}l)^{2} + \dot{H}$
Metaxit	$2\dot{M}g^{3}(\ddot{S}i, \ddot{A}l)^{2}+5\dot{H}$
Pyrosklerit	$\dot{R}^3 (\ddot{S}i, \ddot{A}l)^2 + 2\dot{H}$
Chonikrit	$\dot{\mathbf{R}}^{3}(\ddot{\mathbf{S}}\mathbf{i}, \ddot{\mathbf{A}}\mathbf{l})^{2} + 2\dot{\mathbf{H}}$

- 1) Diese Annalen, Bd. 70, S. 545.
- 2) Nach Keating's Analyse gleichfalls = RSi.

Beide letztere sind wahrscheinlich von gleicher Zusammensetzung.

Thuringit

Fe3 (Si, Fe)2+3H.

2) 1:3.

Pyrallolith

3Ř(Ši, Ä)+H

Saponit Seifenstein

Mg(Si, R)+H und vielleicht 2H 1).

Diese Beispiele mögen vorläufig genügen, da es bei der hypothetischen Natur der Sache für jetzt wohl noch zu früh seyn würde, eine solche Ansicht auch für andere Silicate geltend zu machen.

Einige andere Bemerkungen und Vergleiche mögen aber hier Platz finden, zu denen die Anordnung der Silicate nach ihren Sauerstoffmultiplen gleichsam von selbst auffordert.

Zunächst dürfte es nicht uninteressant seyn, die wasserfreien Silicate den wasserhaltigen von gleichen Sättigunggraden und wirklich isomorphen Basen gegenüberzustellen, wie im Nachfolgenden geschehen ist:

#### I. Silicate von Basen R.

#### VVasserfreie.

Wasserhaltige.

Tephroit

Schwarzer Mangankiesel?

Williamit

Kieselzinkerz

Gadolinit Olivin, Batrachit

Cerit Villarsit

Talk - Eisenaugit

Monradit, Pikrophyll

Talk

Kerolith

Babingtonit

Krokydolith.

#### II. Silicate von Basen R.

Staurolith v. St. Gotthardt

Opalin - Allophan

St. v. Airolo, Cyanit

Allophan

Xenolith

Pholerit, Plinthit, Kaolin

<sup>1)</sup> Diess sind zugleich die Ausdrücke für den Meerschaum.

Wasserfreie.

Wasserhaltige.

Bamlit Agalmatolith Kaolin v. Passau Pyrophyllit, Cimolit.

### III. Silicate von Basen R und R.

Lievrit Thuringit

Tachylith Glottalith, Kerolith Epidot Zeuxit, Praseolith

Lepidomelan Iberit
Indianit Thomsonit
Nephelin Gismondin
Bytownit Brevicit, Mesole

Cordierit Esmark., Fahlun., Chlorophyl-

lit, Bonsdorffit., Pinit z. Th.

Pinit Gigantolith

Labrador Mesotyp, Skolecit, Meso-

lith etc.

Leucit, Andesin Saccharit, Analcim, Ledererit,

Herschelit, Phillipsit, Gme-

linit, Laumontit

Oligoklas Chabasit

Feldspath Aedelforsit, Brewsterit, Stilbit.

Eine andere Bemerkung betrifft die Gleichheit des Sättigungsgrades bei gewissen Silicaten, welche zuweilen völlige Identität, öfters Isomorphie zur Folge hat.

Identisch dürften hiernach folgende seyn:

Aphrodit und Pikrophyll.

Pyrophyllit von Spaa, Cimolit vom Ural. Pseudomorphosen vom Augit von Bilin, mancher Bol; sämmtlich wohl Zersetzungsproducte thonerdehaltiger Silicate.

Seybertit und Xanthophyllit.

Skolecit und Caporcianit.

Mesotyp und Lehuntit,

und vielleicht noch mehre andere, wenn deren Analyse wiederholt würde.

Es würde hier zu weit führen, auf diejenigen Gruppen näher einzugehen, welche wegen analoger Zusammensetzung auf Isomorphien schließen lassen, z. B. Talk, Babingtonit — Staurolith, Cyanit — Mejonit, Epidot — Wernerit, Anorthit — Ryakolith, Labrador — Leucit, Andesin — Oligoklas, Achmit — Ottrelith, Groppit — Phillipsit, Herschelit — Harmotom, Laumontit — Chalilith, Zeagonit etc. Wir begnügen uns, vorläufig auf ihr Vorhandenseyn hinzudeuten.

# VI. Der Leidenfrost'sche Versuch auf Glas; von. A Moritz aus Dorpat.

Unter diesem Titel hat Emsmann im 51. Bande dieser Annalen, S. 444, eine Notiz veröffentlicht, in welcher er mittheilt, dass es ihm gelungen sey, das auf Metallen bekannte Phänomen auch auf Glas zu erhalten, indem er ans einer Thermometerkugel die Flüssigkeit durch Erwärmung treibt, und ein durch Condensation der Dämpfe im Rohre gebildetes Tröpfchen in die bereits leere Kugel hinabfallen läst. Dieses führte mich schon damals auf den Gedanken. dass das anderweitige Misslingen des Versuches nur von der schlechten Wärmeleitung des Glases herrühre, so dass ein Tropfen kalten Wassers auf der inneren Fläche eines Uhrschälchens eine zu starke Temperaturdepression erzeugt, als dass die nöthige Wärme rasch genug von der äuseren erhitzten Seite der inneren zugeführt werden könnte. wodurch dann natürlich ein Zerreissen des Glases u. s. w. ensteht. In der That scheint dieses durch die Erfahrung bestätigt zu werden; denn man giesse siedendes Wasser in ein erhitztes Uhrglas, und man wird das Phänomen mit beliebig grossen Quantitäten Wasser eben so schön als auf Metallen erhalten, so lange die Erwärmung des Glases von aufsen her fortdauert. Für die dioptrische Untersuchung der rotirenden Wassermasse ist gewiss die Anwendung eines gläsernen Gefässes der eines metallenen vorzuziehen.

VII. Ueber die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile thierischer Substanzen, und über die Methode, die Phosphorsäure von den alkalischen Erden und Alkalien durch ein Bleisalz zu scheiden; von VV. He intz.

Schon seit langer Zeit sind von den verschiedensten Chemikern Reihen von Aschenanalysen ausgeführt worden, so dass man glauben sollte, die dabei angewendeten Methoden müsten so durchgearbeitet seyn, dass etwas Neues hinzuzufügen unmöglich wäre. Dem ist aber nicht so. Im Gegentheil wird aus dem Verfolg dieser Arbeit klar werden, dass dieselben durchaus fehlerhaft waren, und dass die dadurch erzielten Resultate keineswegs auch nur auf einen geringen Grad von Genauigkeit Anspruch machen können.

Nachdem Sprengel's Stimme, der schon vor längerer Zeit angedeutet hatte, dass bei der Einäscherung von Pflanzentheilen Chlor und Schwefelsäure verjagt würden, ungehört verhallt war, sind erst in ganz neuester Zeit gewichtige Einwendungen gegen jene bis hieher angewendeten Methoden erhoben worden. Zuerst hat Erdmann 1) in einem Briefe an Liebig seine Erfahrungen über die Darstellung der Asche von Pslanzen bekannt gemacht, woraus deutlich die Unbrauchbarkeit der dazu bisher angewendeten Methode ersichtlich wird. Er hat es jedoch unterlassen Vorschläge zu machen zu einer besseren Methode, sie darzustellen. Er fand, dass bei der Einäscherung von Pslanzentheilen, wenn die Hitze so gesteigert wird, dass sämmtliche Kohle verbrannt wird, nicht allein wenn nicht sämmtliche, so doch wenigstens ein großer Theil der Chloralkalien verslüchtigt und die schwefelsauren Salze zersetzt, sondern auch die zweibasischen Salze der Phosphorsäure in dreibasische umgeändert werden können.

<sup>1)</sup> Journ. f. Chem. und Pharm., Bd. LIV, S. 353 (1845).
Poggendorff's Annal. Bd. LXXII

Es ist wunderbar, dass, außer Sprengel, keiner der Chemiker, welche bis dahin Aschenanalysen bekannt gemacht haben, auf diesen Umstand aufmerksam geworden ist, da einerseits aus der Eigenschaft der Chloralkalien in starker Hitze bei Luftzutritt sich zu verslüchtigen, und aus der der phosphorsauren Salze mit kohlensauren Alkalien geglüht dreibasische Salze zu geben, a priori auf das Vorhandenseyn der Fehlerquellen, auf welche Erdmann durch Versuche zuerst aufmerksam geworden ist, sich schließen lassen muste. Auch Mitscherlich 1) in seiner Arbeit über die Asche der Hefe, so wie neuerdings H. Rose, haben auf diese Mängel der bisherigen Methode aufmerksam gemacht.

Bei meinen Untersuchungen der feuerbeständigen Bestandtheile thierischer Substanzen habe auch ich Gelegenheit gehabt, die Unbrauchbarkeit der bisher angewendeten Methode der Darstellung der Asche zu beobachten. Schon vor mehreren Jahren bemerkte ich bei der Einäscherung von Harn, dass, als die Kohle zum größten Theile verbrannt und die Salzmasse geschmolzen war, die letzten Antheile jener, eben weil sie in den Salzen eingeschmolzen vor dem freien Zutritt des Sauerstoffs der Luft geschützt wurden, sehr schwer und nur bei sehr gesteigerter Hitze zu verbrennen waren. Dabei blähte sich die Masse in Blasen auf, und sobald diese Blasen zerplatzten, verbrannte zuweilen, jedoch nur selten, der Inhalt derselben mit einem schönen gelbweißen Lichte, unter Erzeugung von Däm-Was konnte wohl anders zu dieser Erscheinung Veranlassung geben, als die Bildung von Phosphor durch Einwirkung der Kohle auf die phosphorsauren Salze der Harnasche? Da ich im Harn nur das gewöhnliche phosphorsaure Natron neben phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde annehmen zu dürfen glaubte, so war ich der Meinung, ersteres müßte zu dieser Erscheinung Veranlassung gegeben haben.

Um diess direct zu erweisen, glühte ich eine Mengung

1) Monatsbericht der Berliner Academie, 1845, S. 236.

von Kochsalz und gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit Zuckerkohle. Während die Masse vor Zusatz der Kohle selbst über der Flamme eines Spiritusgebläses ruhig schmolz, wie es schien nur Dämpfe von Kochsalz ausstoßend, fing sie sogleich an Blasen zu werfen, sobald etwas Kohle hinein-Doch konnte ich beim Zerplatzen dieser gebracht wurde. Blasen nicht das Entzünden des Inhalts derselben beobach-Dass indessen eine Zersetzung der Masse stattgefunden hatte, geht deutlich daraus hervor, dass, als dieselbe in Salpetersäure gelöst, das Chlor aus der Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd gefällt und die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt wurde, nicht weißes, sondern gelbes dreibasisches phosphorsaures Silberoxyd niederfiel, ein Beweis von der Gegenwart des dreibasischen phosphorsauren Natrons in der gelösten Masse. auch die ohne Zusatz von Kohle heftig geglühte Mengung von Chlornatrium und gewöhnlichem phosphorsauren Natron auf dieselbe Weise behandelt, wie jene, gleichfalls nur gelbes phosphorsaures Silberoxyd erzeugt, wie ein Versuch lehrte, so ist ungewiss, ob diese Umwandlung des zweibasischen Salzes in das dreibasische in jenem Falle auch durch Reduction der Phosphorsäure oder allein durch Aufnahme von Natron aus dem Chlornatrium veranlasst sevn möchte.

Ich machte deshalb folgende Versuche. Zuckerkohle, die mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron getränkt war, wurde über einem Spiritusgebläse anhaltend heftig geglüht. Der wäßrige Auszug der Masse gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen rein weißen Niederschlag, der sich in Salpetersäure vollständig auflöste. Das zweibasische phosphorsaure Natron kann also durch Glühen mit Kohle selbst bei so starker Hitze nicht in das dreibasische Salz umgewandelt werden. Es ist wohl mehr als eine Vermuthung, daß das zweibasische phosphorsaure Kali sich eben so verhält, und ich glaube daher, daß, wenn Erdmann, wie er in dem oben erwähnten Briefe an Liebig angegeben, eine Umwandlung desselben in dreibasisches Salz beobachtet hat, dieß nicht der Kohle zugeschrie-

ben werden darf, sondern vielleicht einer Beimengung eines kohlensauren Salzes, eines Chlormetalls oder von Kieselsäure, es müßte denn seyn, daß bei noch stärkerer Hitze, welche bei seinen Versuchen vielleicht angewendet wurde, wirklich durch die Kohle eine Zersetzung veranlaßt werden könnte.

Es fragt sich nun, was die Veranlassung war, dass sich in den oben angeführten Fällen beim Glühen von verkohltem Harn wirklich Phosphor durch Reduction der Phosphorsäure bildete. Offenbar bleibt nur die Annahme übrig, dass in demselben zuweilen saures phosphorsaures Natron enthalten seyn kann, welches, wie bekannt, beim Glühen mit Kohle so zersetzt wird, dass sich Phosphor und das zweibasische Natronsalz bildet.

Jene Beobachtung veranlasste mich schon damals die Prüfung der Genauigkeit der Aschenbestinnung, wie man sie bisher ausgeführt hat, als Thema für eine Arbeit zu wählen, und namentlich eine bessere Methode dafür aufzusuchen. Durch anderweite Arbeiten abgehalten, habe ich mich ihr jedoch erst im vorigen Sommer unterziehen können. Allein schon seit jener Zeit, also schon seit mehr als zwei Jahren, ist die Einäscherung thierischer Substanzen, welche mit dem Zweck der Analyse der Asche derselben unter meiner Aufsicht in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind, nach der weiter unten erwähnten Methode der Verkohlung derselben geschehen.

Diess führe ich nicht etwa an, um mir die Priorität der Anwendung dieser Methode gegen Hrn. Prof. H. Rose anzumassen, der bekanntlich ganz neuerdings eine Arbeit über die Untersuchung der Asche organischer Körper ') bekannt gemacht hat, es wäre diess, abgesehen von ihrer Unrechtlichkeit, eine Handlung der Impietät gegen meinen hochverdienten Lehrer, deren ich nicht fähig bin, sondern ich will dadurch nur meine Berechtigung begründen, auch meine Erfahrungen über diesen Gegenstand bekannt zu machen.

Zunächst will ich meine Versuche anführen, wodurch

1) Diese Annalen, Bd. 70, S. 449.

ich mich bemühte die Ungenauigkeit der bisherigen Einäscherungsmethode direct zu beweisen, und zugleich einigermaßen die Größe des Fehlers auszumitteln, welche durch Anwendung derselben auf Harn veranlaßt wird.

Ich dampfte zu dem Ende zwei gewogene Portionen desselben Harns bis zur Trockne ein, und verbraunte die eine derselben nach der früheren Methode in einem gewogenen Platintiegel so vollkommen, dass durchaus keine Spur von Kohle mehr rückständig war, worauf die Masse gewo-Die andere abgedampfte Portion des Harns gen wurde. wurde bei möglichst gelinder Hitze so verkohlt, dass die verdünnte Salzsäure, womit die Kohle ausgezogen wurde, beim Filtriren nicht im mindesten gefärbt abfloss. Die Kohle wurde mit verdünnter Salzsäure vollkommen ausgewaschen, die saure Flüssigkeit eingedampft, bei bedecktem Tiegel geglüht und gewogen. Außerdem wurde die auf einem Filtrum gesammelte Kohle vollständig verbrannt und die Asche gewogen. Ich erhielt aber stets nur so viel derselben als bei Verbrennung des Filtrums zurückbleiben mußte, woraus hervorgeht, dass die bei Verkohlung des Harns zurückgebliebene Kohle durch Auswaschen mit Salzsäure und Wasser vollkommen von allen feuerbeständigen Bestandtheilen befreit werden kann. Auf diese Weise erhielt ich stets mehr feuerbeständige Bestandtheile als nach der bisher üblichen Methode der Einäscherung. - 12,814 Grm. Harn gaben, nach dieser letzteren Methode eingeäschert 0,1717 Grm. oder Dagegen lieferten 11,6565 Grm. des-13,40 p.m. Asche. selben Harns nach der Methode der Verkohlung 0,1667 Grm. oder 14,30 p.m. feuerbeständige Bestandtheile. Differenz beträgt 0,9 p.m. des Harns, oder die gefundenen Mengen derselben verhalten sich wie 100: 106,7.

Aus 29,193 Grm. eines anderen Harns erhielt ich 0,493 Grm. Asche, d. h. 16,89 p.m. Nach der Methode der Verkohlung geben dagegen 33,135 Grm. desselben Harns 0,588 Grm. feuerbeständiger Bestandtheile oder 17,75 p.m. Die Differenz ist 0,86 p.m. des Harns, und die gefundenen Aschenmengen verhalten sich wie 100: 105,1.

Diese Differenz ist hinreichend bedeutend, um die Ungenauigkeit der bisher angewendeten Methode der Einäscherung darzuthun, zumal die zur Untersuchung angewendete Flüssigkeit dabei gerade nur wenig Kohle liefert, weshalb auch die vollständige Verbrennung derselben nicht so starke Hitze und so lange Zeit des Glühens erfordert, als diess bei allen andern organischen Substanzen der Fall ist. Der Fehler bei Untersuchung dieser muss daher viel bedeutender ausfallen. Man kann auch nicht einwenden, dass etwa diese Differenz daher rühren möchte, dass in dem einen Falle durch starkes Glühen das Wasser, welches in den phosphorsauren Alkalien mit zwei Atomen fixer Basis als basisches Wasser enthalten ist, verjagt worden wäre, während es in dem anderen Falle mit gewogen worden wäre. Denn ich habe auch in letzterem Falle die Masse so geglüht, dass jenes basische Wasser hätte ausgetrieben werden müssen, nur bei bedecktem Tiegel, um die Verslüchtigung der Chloralkalien zu vermeiden. Andererseits könnte aber die Einwendung gemacht werden, dass die Methode der Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile, deren Resultat ich mit denen der bisher gebräuchlichen verglichen habe, besonders aus zwei Gründen auch nicht absolut richtige Zahlen zu liefern vermöchte. Erstens könnte man sagen, wäre es möglich, dass die Salzsäure, welche zum Ausziehen der Kohle dient, eine schwächere Säure, welche darin enthalten wäre, austreiben möchte, dann aber könnte sich ein phosphorsaures Salz mit drei Atomen fixer Basis in der zu verkohlenden Substanz befinden, welches durch Einwirkung der Salzsäure in ein phosphorsaures Salz mit zwei Atomen derselben und einem Atom Wasser und in ein Chlormetall zerlegt werden müste.

Gegen ersteren Einwand bemerke ich, das unter den durch Salzsäure verdrängbaren Säuren nur die Kohlensäure, Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure es sind, welche in verkohlten thierischen Substanzen vorkommen können, oder besser, bei der Verkohlung derselben aus ihnen gebildet werden können. Beim Zusatz von Salzsäure zu jener Kohle

aus Harn, habe ich aber niemals auch nur eine Spur von Gasentwicklung oder einen Geruch nach Bleisäure bemerkt, obgleich ich meine Aufmerksamkeit ganz besonders darauf richtete. Es war daher in dem vorlicgenden Falle kein Salz dieser Säuren in der Asche vorhanden.

Auf die zweite Einwendung habe ich zu erwidern, dass diejenigen phosphorsauren Salze mit drei Atomen fixer Basis, welche durch Salzsäure in phosphorsaure Salze mit zwei Atomen derselben und mit einem Atom Wasser verwandelt werden, und welche in dem vorliegenden Falle vorkommen können, auch durch Kohlensäure schon dieselbe Veränderung erleiden. Da nun im thierischen Körper, sey er lebend oder todt, stets Kohlensäure im Ueberschuss vorhanden ist, so können diese phosphorsauren Salze darin auch nicht anders sich vorfinden, als in Form derer, die auf ein Atom der Säure zwei Atome der fixen Baxis und ein Atom basischen Wassers enthalten. Sie können also durch Salzsäure nicht mehr verändert werden. Von dem phosphorsauren Kali und Natron mit drei Atomen fixer Basis ist es bekannt, dass sie durch Kohlensäure in Salze mit zwei Atomen derselben und einem Atom Wasser, und in kohlensaures Kali und Natron zerlegt werden. Weiter kann auch die Einwirkung der Salzsäure auf dieselben nicht gehen, wenn sie mit ihr zur Trockne abgedampft und schwach geglüht werden. Der phosphorsaure Kalk dagegen hat eine solche Neigung als ein basisches Salz (nach Berzelius P<sup>3</sup> Ca<sup>8</sup>) sich abzusondern, dass seine Lösung in Salzsäure, wenn sie zur Trockne abgedampft wird, ihn stets in demselben Zustande zurücklässt, in dem er sich vorher befand. Ist er also als das Salz, von der Formel P3 Ca8 im thierischen Körper enthalten, was kaum auders möglich ist, da die weniger basischen Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde nur in sauren Flüssigkeiten bestehen können, da namentlich die Verbindung, in welcher auf ein Atom Säure nur zwei Atome der Basis enthalten sind, nach Berzelius selbst eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium in der Wärme so zerlegt, dass Salzsäure frei wird, und dass

jenes basische Salz sich bildet, so ist klar, dass man ihn in der mit Salzsäure ausgezogenen, zur Trockne abgedampsten und schwach geglühten Masse in eben demselben Sättigungsgrade wieder erhält. Was nun die phosphorsaure Talkerde anbetrifft, so kommt sie nach den bisherigen Untersuchungen, wie namentlich Berzelius annimmt, als die Verbindung mit einem Atom basischen Wassers und zwei Atomen Magnesia in dem Thierkörper vor. Es ist klar, dass diese Verbindung durch Salzsäure nicht verändert werden kann, wenn man sie mit ihr zur Trockne abdampst und schwach glüht.

Ein dritter Einwand aber ist wichtiger und einflussrei-Wäre nämlich im Harn ein Salz einer feuerbeständigen Basis mit einer organischen Säure vorhanden, so würde beim Verkohlen zunächst ein kohlensaures Salz dieser Basen erzeugt werden, welches wiederum bei der angewendeten Hitze durch das phosphorsaure Natron mit zwei Atomen fixer Basis so zerlegt werden könnte, dass unter Entwicklung von Kohlensäure das dreibasische Natronsalz In der That habe ich mich durch besondere sich bildete. Versuche überzeugt, dass wenn das gewöhnliche phosphorsaure Natron (PNa2+H) mit kohlensaurem Natron bis zu derjenigen Temperatur erhitzt wird, bei welcher die Verkohlung des Harns bei den oben erwähnten Versuchen bewirkt wurde, sich dreibasisches phosphorsaures Natron bildet, welches mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag giebt, während jenes Natronsalz für sich bis zu derselben Temperatur erhitzt ganz in zweibasisches Salz umgewandelt wird, also mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag giebt. In jenem Falle würde dann die Salzsäure, welche zur Auflösung der verkohlten Portion des Harns diente, wieder zweibasisches Salz hergestellt haben, während sich Chlornatrium bildete. In dem Falle dagegen, wo der Harn sogleich vollkommen eingeäschert wurde. musste natürlich das dreibasische phosphorsaure Natron unverändert bleiben. Wenn daher wirklich bei Einäscherung oder Verkohlung des Harns etwas phosphorsaures Alkalisalz mit drei Atomen fixer Basis sich gebildet hätte, so würde bei vollständiger Einäscherung desselben, abgeschen von den anderen Fehlerquellen, denen diese Methode unterworfen ist, so viel weniger an feuerbeständigen Bestandtheilen erhalten werden müssen, als bei Anwendung der anderen Methode der Bestimmung derselben, als die Differenz derjenigen Quantität Chlor einerseits, und der Summe derjenigen Kohlensäure und Sauerstoffmenge andererseits beträgt, die sich mit derjenigen Menge Natrium verbinden können, welche zu dem zweibasischen Natronsalz hinzugetreten war, und so Veranlassung zur Bildung von etwas des dreibasischen Salzes gegeben hatte.

Um nun zu sehen, ob dieser Fall beim normalen Harn eintritt, dampfte ich Harn, der durch Ammoniak von den phosphorsauren Erdsalzen möglichst befreit war, in einer Platinschale zur Trockne ein und verkohlte die rückständige Masse. Die Kohle zog ich dann mit Salpetersäure aus, schlug das Chlor aus der Lösung durch einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd nieder, und setzte zu der filtrirten Flüssigkeit tropfenweise Ammoniak hinzu, bis der Niederschlag des phosphorsauren Silberoxyds auch nach dem Umschütteln beständig wurde. Bei mehreren so angestellten Versuchen erhielt ich stets einen weißen, nie einen rein gelben Niederschlag. Allein ein leiser Stich in's Gelbliche war an demselben nicht zu verkennen. Es war zweifelhaft, ob derselbe der geringen Menge dreibasischen phosphorsauren Kalks seinen Ursprung verdankt, welche durch Ammoniak aus dem Harn nicht hatte abgeschieden werden können, oder ob wirklich ein Natronsalz einer organischen Säure im Harn Veranlassung zur Bildung von etwas des dreibasischen phosphorsauren Natrons gegeben hatte.

Um hierüber zur Gewissheit zu kommen, stellte ich folgende Versuche an. Zwei gewogene Mengen desselben Harns wurden verkohlt, die eine Portion mit Wasser, die andere mit Salzsäure vollständig ausgezogen, jene sogleich nach Zusatz von etwas Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, diese dagegen erst zur Trockne einge-

dampft, wobei die beim Glühen gebildete zweibasische Phosphorsaure wieder in die dreibasische Modification umgewandelt wird, der Rückstand schwach geglüht, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen, und die in Wasser und etwas Salpetersäure wieder gelöste Masse mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die Mengen des niedergeschlagenen Chlorsilbers in Procenten ausgedrückt, mussten vollkommen gleich seyn, wenn nur dreibasische phosphorsaure Kalkerde zu der gelben Nüance des in den vorher angeführten Versuchen gefällten weißen phosphorsauren Silberoxyds Veranlassung gewesen wäre. Sie müßte bei letzterem Versuche größer seyn als bei ersterem, wenn wirklich etwas dreibasisches phosphorsaures Natron in dem verkohlten Harn enthalten war, da dieses durch die Salzsäure in Chlornatrium und gewöhnliches phosphorsaures Natron Die Versuche selbst haben zersetzt worden sevn musste. folgendes Resultat ergeben:

I. 22,729 Grm. Harn wurden abgedampft, verkohlt, die kohlige Masse mit Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es fielen 0,252 Grm. Chlorsilber nieder. Diese entspricht 0,0622 Grm. oder 2,74 p. m. Chlor. — 32,287 Grm. desselben Harns lieserten, als die nach dem Verkohlen rückständige Masse mit Salzsäure ausgezogen, und aus den zur Trockne gebrachten und schwach geglühten gelösten Stoffen das Chlor mit demselben Reagens abgeschieden wurde, 0,3583 Grm. Chlorsilber. Diese enthalten 0,0884 Grm. Chlor, was 2,74 p.m. des Harns ausmacht.

II. 26,8815 Grm. Harn eines anderen Individuums lieferten, wenn die verkohlte Masse mit Wasser ausgezögen wurde, 0,715 Grm. Chlorsilber. Diess entspricht 0,1764 Grm. oder 6,56 p.m. Chlor. — 30,8605 Grm. desselben Harns wurden verkohlt, die Kohle mit Salzsäure ausgezogen und die Flüssigkeit abgedampst. Die rückständige schwach geglühte Salzmasse lieferte 0,8165 Grm. Chlorsilber. Sie enthielt also 0,2014 Grm. oder 6,53 p. m. des angewendeten Harns an Chlor.

Die Mengen des auf so verschiedene Art erhaltenen Chlors stimmen also auf eine überraschende Weise zusammen. Man könnte aber einwenden, dass diese Uebereinstimmung nur zufällig sey, da nach den weiter oben angegebenen Versuchen beim Glühen eines Gemenges von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit Chlornatrium dreibasisches phosphorsaures Natron erhalten wird. Allein ich habe mich durch andere Versuche überzeugt, dass diess nur bei Anwendung sehr starker Hitze der Fall ist, dass dagegen dieses bis zu schwacher Rothgluht erhitzte Gemenge nach Abscheidung des Chlors einen rein weisen Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd giebt, also reines zweibasisches phosphorsaures Natron enthält.

Diese Versuche beweisen klar und deutlich, dass die Ursache der gelblichen Nüance des in den vorher angeführten Versuchen erhaltenen phosphorsauren Silberoxyds nicht in der Anwesenheit von phosphorsaurem Natron mit drei Atomen der fixen Basis in dem verkohlten Harn zu suchen ist, und es bleibt nichts übrig, als jene Färbung durch die geringe Menge phosphorsaurer Kalkerde mit drei Atomen Basis, welche einerseits nicht durch Ammoniak gefällt, andererseits aber durch Abdampfen und Glühen mit Salzsäure nicht in Chlorcalcium und phosphorsaure Kalkerde mit 2 At. Basis zerlegt werden kann, zu erklären.

Allein noch ein anderer für die Kenntnis der Constitution des Harns höchst wichtiger Schlus läst sich aus den Resultaten meiner Versuche ziehen, der zwar eigentlich mit diesem Aufsatze nicht in directem Zusammenhange steht, der mir jedoch so wichtig scheint, das ich diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen will, seiner zu erwähnen. Da nämlich die Mengen Chlor, welche ich bei obigen Versuchen erhielt, vollkommen gleich waren, sie aber nicht hätten gleich seyn können, wenn eine organische Säure, gebunden an eine feuerbeständige Basis, in dem Harn enthalten wäre, weil sich dann bei der zur Verkohlung angewendeten Hitze ein phosphorsaures Salz mit drei Atomen derselben hätte bilden müssen, welches durch Salzsäure im

Chlormetall und zweibasisches phosphorsaures Salz hätte zerlegt werden müssen, so folgt daraus mit Bestimmtheit. dass der normale Harn kein aus einer feuerbeständigen Basis und einer organischen Säure bestehendes Salz enthält. Nur ein Einwand ließe sich noch machen, dass nämlich saures phosphorsaures Salz in diesem Harn enthalten gewesen wäre, und dass dieses nicht genug kohlensaures Alkali nach der Verkohlung vorgefunden hätte, um das dreibasische Salz zu bilden, sondern dass es nur in das zweibasische übergeführt worden wäre. Allein da der zu jenen Versuchen benutzte Harn im frischen Zustande nur eine so schwach saure Reaction zeigte, dass dieselbe nur der darin enthaltenen freien Harnsäure und Hippursäure zugeschrieben werden durfte, und andererseits nur Spuren von Ammoniak enthielt, so möchte jener Einwand wohl keine Anwendung finden dürfen.

Nachdem so die Ungenauigkeit der bisherigen Methode der Aschenbestimmung, die schon aus theoretischen Gründen vorausgesetzt werden mußte, auch experimentell nachgewiesen war, versuchte ich zunächst, ob nach jener Methode der Verkohlung einigermaßen übereinstimmende Resultate erhalten werden können.

Zu dem Ende wurden verschiedene Mengen desselben Harns verkohlt, die Kohle mit Salzsäure ausgezogen und die saure Flüssigkeit abgedampft und bei bedecktem Tiegel bis zu derselben Temperatur erhitzt, bei welcher die Verkohlung stattgefunden hatte.

So erhielt ich aus 16,500 Grm. Harn 0,2657 Grm. feuerbeständiger Bestandtheile, d. h. 16,10 p. m. 23,51 Grm. desselben gaben dagegen 0,3815 Grm. feuerbeständiger Stoffe, also 16,23 p. m. Die Differenz beträgt nur 0,13 p. m., übersteigt also nicht die Höhe des Fehlers, welchem jeder Versuch unterliegt.

Bei einem zweiten Versuche gaben 40,460 Grm. eines anderen Harns 0,4356 Grm. und 29,793 Grm. desselben 0,325 Grm. feuerbeständiger Bestandtheile. Dies beträgt 10,77 p. m. und 10,84 p. m. Die Differenz ist 0,07 p. m.

Ein dritter Versuch gab endlich ganz ähnliche Resultate; 20,084 Grm. Harn lieferten 0,2923 Grm., 17,7028 Grm. desselben Harns 0,2572 Grm. feuerbeständiger Bestandtheile. Diess entspricht 14,55 und 14,53 p.m. Die Differenz beträgt hier nur 0,02 p.m.

Bei allen diesen Versuchen verbrannte ich die Kohle, welche auf dem Filtrum zurückgeblieben war, erhielt aber nie mehr Asche, als das Filtrum, für sich verbrannt, hätte zurücklassen müssen.

Wenn durch diese Versuche erwiesen ist, dass nach der angegebenen Methode stets dieselbe Menge feuerbeständiger Bestandtheile erhalten wird, so ist dadurch freilich noch nicht außer Zweisel gesetzt, ob bei Anwendung derselben zur Herstellung der Asche thierischer Substanzen, abgesehen davon, dass sie in der bisher angesührten Weise nur bei solchen Anwendung findet, welche bei ihrer Verkohlung keine kohlensauren Salze zurücklassen, auch wirklich sämmtliche feuerbeständige Stofse im Rückstande bleiben.

Ehe ich zur Beurtheilung derselben nach der bezeichneten Richtung übergehe, kann ich nicht unterlassen zunächst zu besprechen, was denn eigentlich bei Aschenbestimmungen bezweckt werden muss. Käme es darauf an, nur die Asche zu bestimmen, d. h. dasjenige zu bestimmen. was nach Zerstörung der organischen Substanzen und nach vollständiger Verbrennung aller ausgeschiedenen Kohle zurückbleibt, so wäre es unnütz und selbst zweckwidrig eine andere Methode der Einäscherung anzuwenden, als die bis-Allein der nächste Zweck der Aschenbeher benutzte. stimmungen muss zweiselsohne der seyn, diejenigen Bestandtheile der organischen Körper, welche, wenn sie auch in ihnen wesentlich sind, dennoch gleichfalls in der unorganischen Natur vorkommen, und die außerhalb des thierischen Körpers durchaus den Charakter unorganischer Verbindungen an sich tragen, die namentlich in ihrer Zusammensetzung vollkommen dem Gesetz der Binarität folgen, von denen möglichst unverändert und möglichst vollständig zu isoliren, welche der organischen Welt angehören. Wollte

man sagen, die feuerbeständigen Bestandtheile der organischen Körper zu bestimmen muss ihr Endzweck seyn, so verlangt diess eine scharf bestimmte und scharf begränzende Definition des Wortes feuerbeständig. Diese zu geben, ist aber nicht möglich. Denn ein Stoff, der, für sich erhitzt. selbst bei der stärksten Hitze, die man bervorbringen kann. durchaus nicht verflüchtigt zu werden vermag, kann zum Theil oder ganz verloren gehen, wenn er, mit einem andern gemengt, geglüht wird. Andererseits aber giebt es Stoffe, deren Verdampfungspunkt so nahe an der Temperatur liegt, welche nöthig ist, um organische Substanzen vollkommen zu verbrennen, dass sie bei dieser Operation zum Theil verslüchtigt werden können. Soll man diese nun zu den feuerbeständigen oder zu den flüchtigen Stof-Beide erwähnte Umstände treten nun bei fen zählen? Aschenbestimmungen thierischer Substanzen ein. Die phosphorsauren und schwefelsauren Salze, welche, für sich geglüht, durchaus nicht flüchtig sind, veranlassen eine Gewichtsverminderung, wenn sie mit Kohle und kohlensaurem oder Chlor-Alkali geglüht werden, und die Chloralkalien werden bekanntlich bei der Temperatur, welche zur Einäscherung thierischer Substanzen erfordert wird, wenn die Luft freien Zutritt hat, obgleich nicht ganz leicht verslüchtigt.

Es ist daher klar, dass man den wesentlichsten Zweck bei Aschenbestimmungen, nämlich die Abscheidung der eigentlichen unorganischen, d. h. nach dem strengsten Binaritätsgesetz zusammengesetzten Stoffe so zu bewerkstelligen, dass dabei kein Verlust und keine Veränderung derselben stattfinden kann, nach der dazu bisher angewendeten Methode nicht zu erreichen vermag.

Wenn ich nun, um diess vollständiger zu bewerkstelligen, gleichfalls die Methode der Verkohlung vorschlage, muss ich zunächst auf die Arbeit von H. Rose 1) Rücksicht nehmen. Es fragt sich nämlich, ob bei Anwendung derselben erstens alle Bestandtheile der organischen Substanzen, welche den Charakter der unorganischen Körper an 1) Diese Annalen, Bd. 70, S. 449.

sich tragen, wirklich gewonnen werden, zweitens ob sie dadurch in möglichst unverändertem Zustande erhalten werden.

Die erste Frage hat H. Rose schon bejahend beantwortet, und ich brauche mich hier nur auf seine Autorität zu beziehen. Nur in einer Beziehung kann ich ihm nicht ganz Wird nämlich eine Lösung des gewöhnlichen beistimmen. phosphorsauren Natrons mit einer Lösung von kohlensaurem Natron abgedampft und der Rückstand bis zu der möglichst niedrigen Temperatur erhitzt, bei welcher die vollständige Verkohlung organischer Substanzen erreicht werden kann, so giebt, wie ich schon weiter oben angeführt habe, die in Salpetersäure gelöste Masse nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und einer hinreichenden Quantität Ammoniak nicht einen weißen, sondern einen gelben Niederschlag. Da die Temperatur, welcher die Masse ausgesetzt werden muss, 300° übersteigt, so muss das gewöhnliche phosphorsaure Natron dabei in das zweibasische Salz umgewandelt werden, und in der That, wenn jenes Natronsalz ohne Zusatz von kohlensaurem Natron bis zu jener Temperatur erhitzt wird, so giebt die Lösung der Masse mit salpetersaurem Silberoxvd einen rein weißen Niederschlag. Dass derselbe gelb wird, sobald kohlensaures Natron mit demselben gemischt erhitzt wird, beweist, dass sich durch Einwirkung dieses das dreibasische Salz bildet, und diess kann nicht ohne Verlust an Kohlensäure geschehen. Nach H. Rose's Methode der Analyse der feuerbeständigen Bestandtheile organischer Substanzen erhält man also etwas weniger an Kohlensäure als den organisch sauren Salzen mit feuerbeständiger Basis entspricht, welche in der verkohlten Substanz vorhanden waren. Ich werde weiter unten anführen, wie ich diesen Fehler zu vermeiden gesucht habe.

Die zweite Frage, ob nämlich die feuerbeständigen Bestandtheile der organischen Substanzen bei Anwendung dieser Methode auch in möglichst unverändertem Zustande erhalten werden, kann wenigstens im Vergleich zu der bisher angewendeten wohl mit Ja beantwortet werden. Das

indessen lässt sich nicht behaupten, dass die so hergestellten feuerbeständigen Bestandtheile wirklich in der organischen Substanz in denselben Verbindungsformen enthalten waren, als sie in der verkohlten Masse sich befinden. Denn H. Rose macht es in der schon citirten Arbeit höchst wahrscheinlich, dass dieselben, wenigstens zum Theil, ähnlich, wie das Eisen im Blutfarbstoff enthalten ist, wesentliche Bestandtheile eigenthümlicher organischer Substanzen ausmachen, die erst bei der Temperatur, bei welcher die Verkohlung stattfindet, sich zu rein unorganischen Verbindungen gruppiren. Ist dem wirklich so, so kann überhaupt von einer Darstellung derjenigen Verbindungen, die schon als unorganische, das heisst, als nach dem strengsten Binaritätsgesetz zusammengesetzte, im Körper präexistiren, gar nicht die Rede seyn, und es muss dann der Endzweck der Aschenanalysen am Ende der werden, die Quantitäten aller in einer organischen Substanz enthaltenen Elemente zu bestimmen, mit Ausnahme des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs. Da jene Ansicht aber bis jetzt nur als eine Möglichkeit von H. Rose hingestellt ist, und er selbst zugiebt, dass ihre Richtigkeit oder Unrichtigkeit erst durch eine große Reihe von Untersuchungen erwiesen werden kann, so will ich in diesem Aufsatze noch die alte Art der Betrachtungsweise der Aschen bestehen lassen, und es ist daher die Methode der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile derselben, welche in dem Folgenden enthalten ist, noch darauf gegründet.

Ich gehe nun dazu über, die Methode zu beschreiben, welche ich für die Untersuchung der kohligen Masse, welche nach der von H. Rose zuerst beschriebenen Methode der Verkohlung organischer Substanzen erhalten wird, vorzuschlagen mir erlaube. Zuerst werde ich von dem Fall sprechen, wenn in der organischen Substanz weder Kohlensäure noch organisch saure Salze mit feuerbeständiger Basis enthalten sind, was namentlich beim normalen Harn stattfindet. Die Untersuchung ist in diesem Falle um vieles einfacher und leichter. Man digerirt jene kohlige Masse

mit verdünnter Salzsäure, filtrirt ab und wäscht die Kohle gut aus. Sie so weit auszuwaschen, bis das Waschwasser nicht mehr eine Spur von Chlor enthält, ist, wenn nicht unmöglich, so doch außerordentlich langwierig, worauf schon H. Rose aufmerksam gemacht hat. Man wäscht daher nur so lange mit heißem Wasser aus, bis eine etwas größere Menge des Waschwassers nur einen geringen Rückstand beim Verdunsten zurücklässt. Dann trocknet man die Kohle. und verbrennt dieselbe auf die von H. Rose in dem oft erwähnten Aufsatze, S. 458, angegebene Weise in einem Porcellantiegel durch einen Strom von Sauerstoffgas. so erhaltene Asche wird zu der salzsauren Flüssigkeit hinzugefügt und mit zur Trockne gebracht, schwach geglüht und gewogen. Die Menge des Rückstandes giebt direct die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile an, welche in der Substanz enthalten sind.

Obgleich in dem Früheren schon die Gründe für die Genauigkeit dieser Methode der Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile enthalten sind, so will ich doch hier dieselben noch einmal geordnet zusammenstellen. Es sind nur zwei Fälle möglich; entweder ist ein Verlust bei dieser Methode nicht zu vermeiden, oder man erhält bei Anwendung derselben zu viel an feuerbeständigen Bestandtheilen. Der Verlust, welcher bei Anwendung der Methode der vollkommenen Einäscherung organischer Substanzen, wie oben bewiesen, nicht zu vermeiden ist, kann nach dieser Methode nicht stattfinden, wie schon H. Rose ausführlich entwickelt hat. Bei der dabei angewendeten Hitze kann weder ein Chloralkali verslüchtigt werden, noch ein phosphorsaures Salz, selbst bei Gegenwart der Kieselsäure, durch Reduction der Phosphorsäure mittelst der Kohle einen Gewichtsverlust erleiden, noch endlich ein phosphorsaures Salz durch Einwirkung auf das vorhandene Chloralkali unter Austreibung von Chlorwasserstoffsäure in ein basischeres Salz umgewandelt werden.

Aber auf der anderen Seite kann man durch Anwendung der Salzsäure bei Extraction der verkohlten Masse

keinen Gewichtszuwachs der Masse veranlassen, da erstens keine Säure in der Asche enthalten ist, welche durch diese Säure ausgetrieben würde, und keine freie Basis, an welche gebunden dieselbe in der schwach geglühten Masse zurückbleiben könnte; denn wir haben es für jetzt nur mit den Fällen zu thun, in welchen kein kohlensaures und kein organisch saures Salz einer fixen Basis in der organischen Substanz enthalten ist. Wäre Eisenoxyd in der Asche enthalten, so würde freilich ein kleiner Fehler durch Bildung von Eisenchlorid veranlasst werden können. Dieses findet sich jedoch in solchen organischen Substanzen, deren Kohle keine kohlensauren Salze enthält, gar nicht oder nur in höchst unbedeutender Menge vor, so dass man auch hiedurch nicht die Möglichkeit eines Fehlers anzunehmen veranlasst werden kann, auch wenn man nicht wüsste, dass Eisenchlorid, was sich hier bilden müste, beim Erhitzen an der Luft in Chlor und Eisenoxyd zersetzt wird. Dann aber kann auch nicht durch Umwandlung von basischen oder neutralen Phosphaten in neutrale oder saure, unter Bildung von Chlormetallen, ein Gewichtszuwachs der Asche veranlasst werden; denn da in den lebenden Organismen stets Kohlensäure im freien Zustande enthalten ist. so werden diejenigen phosphorsauren Salze, welche drei Atome fixer Basis enthalten, und die durch jene Säure in kohlensaures Salz und dasjenige phosphorsaure Salz umgewandelt werden können, welches auf ein Atom der Säure zwei Atome der Basis und ein Atom Wasser enthalten, im Organismus gar nicht bestehen können. Die Salzsäure vermag nun, wie ich weiter oben zum Theil auch durch neue Versuche mit Harnasche dargethan habe, wenn sie mit phosphorsauren Salzen zur Trockne abgedampft und der Rückstand schwach geglüht wird, diesen Salzen nur eben so viel Basis zu entziehen, als die Kohlensäure, sie kann daher die in organischen Körpern enthaltenen nicht weiter verändern. Selbst die Bildung eines pyrophosphorsauren Alkalisalzes bei der Verkohlung kann diese Methode nicht ungenau machen, wenn es auch durch Salzsäure in saures pyrophosphorsaures Salz und ein Chloralkali zersetzt wird; denn beim Abdampfen der sauren Flüssigkeit muß jedenfalls die Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure umgewandelt werden.

Die Untersuchung der Gesammtmasse der so erhaltenen feuerbeständigen Bestandtheile geschieht nun auf folgende Weise. Man theilt die Masse, nachdem man sie zerrieben hat, in zwei Theile, die natürlich gewogen werden müssen, löst den einen zunächst in etwas Salpetersäure enthaltendem Wasser auf, und filtrirt die klare Flüssigkeit von dem etwa Ungelösten ab. Die saure Auflösung wird mit salpetersaurem Silberoxyd vollständig gefällt, und das so abgeschiedene Chlorsilber auf die bekannte Weise bestimmt. Nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Silbers durch Salzsäure wird die Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt, und aus der Quantität des erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge der Schwefelsäure bestimmt.

Der andere Theil der Masse wird mit Salzsäure ausgezogen, das Ungelöste abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Es wird als Kieselsäure in Rechnung gebracht. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird, zur möglichsten Entfernung der freien Säure und um die Umwandlung der durch das Glühen der Masse vielleicht gebildeten Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Phosphorsäure zu bewirken, bis fast zur Trockne abgedampft, worauf die phosphorsauren Erdsalze, nach Hinzufügung von etwas Wasser, durch einen Ueberschuss von Ammoniak gefällt werden. Es schlägt sich die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, und der größte Theil des phosphorsauren Kalks und alles vorhandene phosphorsaure Eisenoxyd nieder. Durch Zusatz von Essigsäure löst sich alles wieder auf, mit Ausnahme des phosphorsauren Eisenoxyds; zuweilen bleibt auch etwas phosphorsaurer Kalk ungelöst. Sollte noch Pyrophosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten seyn, so würde auch pyrophosphorsaurer Kalk in Essigsäure ungelöst bleiben. muß daher besondere Sorgfalt auf Umwandlung jener Säure in die gewöhnliche Modification derselben verwenden. Was sich in Essigsäure nicht gelöst hat, wird abfiltrirt, geglüht und gewogen. Darauf löst man es wieder in wenig Salzsäure, und setzt etwas Schwefelsäure und etwa zwei Volnmina Alkohol hinzu. War auch phosphorsaurer Kalk in der Essigsäure ungelöst geblieben, so wird hiedurch der Kalk als schwefelsaures Salz gefällt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol, glüht und wägt ihn. Aus den so gefundenen Daten lässt sich nun die Zusammensetzung des in Essigsäure ungelöst gebliebenen und geglühten Niederschlags berechnen, wenn die Zusammensetzung des darin enthaltenen phosphorsauren Kalks bekannt ist. Dass derselbe nach der Formel P Ca2 zusammengesetzt seyn muss, soll in einer späteren Abhandlung gezeigt werden. Aus dem durch Essigsäure sauren Filtrat wird durch reine Oxalsäure die Kalkerde vollständig ausgeschieden. Nachdem man diese abfiltrirt hat, fällt man die Magnesia durch Ammoniak. Sie fällt vollständig nieder, wenn hinreichend Phosphorsaure vorhanden war. Sie wird abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, und auf die bekannte Weise geglüht und gewogen. In der Flüssigkeit, welche von diesem Niederschlage abfiltrirt worden ist, ist noch Kali, Natron, und entweder Phosphorsäure oder Magnesia. oder keins von beiden zu bestimmen. In den allermeisten Fällen jedoch, bei Untersuchung thierischer Substanzen wohl immer, bei Psianzenanalysen gewiss meistens, ist alle Magnesia gefällt worden, und noch überschüssige Phosphorsäure vorhanden.

Es kommt daher darauf an, aus der Flüssigkeit, die nun noch Phosphorsäure, Kali und Natron enthält, die Phosphorsäure abzuscheiden. Offenbar wäre es am bequemsten, wenn es gelänge, sie auf einem anderen Wege als durch Zusatz eines Talkerdesalzes zu veranlassen, eine unlösliche Verbindung einzugehen, und ich bemühte mich daher eine Methode aufzufinden, wodurch dieser Zweck erreicht werden könnte. Zunächst versuchte ich die schon von Mitscherlich entdeckte Unlöslichkeit des phosphorsauren Bleioxyds in Essigsäure zu dieser Scheidung zu benutzen, und

ich bin in der That endlich nach verschiedenen vergeblichen Versuchen dazu gelangt, die Methode aufzufinden, nach welcher man verfabren muß, um auf diesem Wege alle Phosphorsäure niederzuschlagen.

Zunächst stand mir die Erfahrung von Brett ') entgegen, welcher fand, dass phosphorsaures Bleioxyd in kalter Salmiaklösung auflöslich sey, und es musste daher zunächst untersucht werden, ob diese Auslöslichkeit einen bedeutenden Fehler veranlassen könne. Ich stellte mir deshalb jenes Salz nach der von Berzelius angegebenen Vorschrift aus Chlorblei und phosphorsaurem Bleioxyd dar, und brachte es noch feucht in eine concentrirte Salmiaklösung. dem diess Gemenge so mehrere Stunden gestanden hatte, während welcher Zeit es häufig umgeschüttelt worden war, wurde filtrirt und zum Filtrat Schweselwasserstoffwasser hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, durch eine höchst geringe Menge von Schwefelblei, welche allmälig, nur wenige Flocken bildend, zu Boden fiel. Eine so geringe Auflöslichkeit des phosphorsauren Salzes, selbst in concentrirter Salmiaklösung, konnte unmöglich einen bedeutenden Fehler der Bestimmung der Phosphorsäure veranlassen, namentlich da. wenn ich der Analyse des phosphorsauren Bleioxyds von Berzelius folge, nicht einmal der vierte Theil des gelösten Salzes auf Rechnung der Phosphorsäure fällt. Aus dem im nächsten Heft dieser Annalen enthaltenen Aufsatze über diesen Gegenstand wird man jedoch ersehen, dass der Gehalt desselben an dieser Säure noch weit geringer ist, dass er nur wenig mehr als 15 Proc. beträgt.

Ich schritt daher jetzt zur Prüfung der Methode selbst. Es wurde eine gewogene Menge reinen, schwach geglühten phosphorsauren Natrons, welches also nach der Formel PNa² zusammengesetzt war, in etwas Salzsäure gelöst, mit Ammoniak die Flüssigkeit übersättigt, und nun Essigsäure bis zur entschieden sauren Reaction hinzugefügt. Der durch Zusatz einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem

<sup>1)</sup> Journal für practische Chemie, Bd. 10, S. 263.

Bleioxyd mit der Vorsicht erzeugte Niederschlag, dass man einen zu großen Ueberschus des Bleisalzes, welcher die Abscheidung von Chlorblei bätte veranlassen können, vermied, wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, und mit der bei allen Bleioxydsalzen nothwendigen Vorsicht geglüht und gewogen.

Anfänglich setzte ich das salpetersaure Bleioxyd zu der kalten Flüssigkeit. Da ich aber bemerkte, dass der so erzeugte Niederschlag des phosphorsauren Salzes leicht durch's Filtrum ging, so crhitzte ich die Flüssigkeit bei den späteren Versuchen vor Zusatz des Bleisalzes und auch noch längere Zeit nach Erzeugung des Niederschlags bis fast zum Kochen, liess sie etwas abkühlen und filtrirte dann erst ab. Auf diese Weise lässt sich jener Unannehmlichkeit leicht vorbeugen.

So erhielt ich aus 0,4567 Grm. phosphorsauren Natrons 1,020 Grm. des geglühten phosphorsauren Bleioxydsalzes. Ferner gaben 0,289 Grm. des Natronsalzes 0,6475 Grm. phosphorsaures Bleioxyd.

Wäre dieses so erhaltene Bleisalz von der Formel PPb<sup>2</sup> gewesen, so würden die gefundenen Zahlen auf einen procentischen Gehalt des Natronsalzes von 54,13 und 54,29 schließen lassen. Wäre es dagegen nach der Formel PPb<sup>3</sup> zusammengesetzt gewesen, so mußte danach das Natronsalz 39,26 und 39,38 Proc. Phosphorsäure enthalten. Nach der Theorie enthält es aber 53,30 Proc.

Die Uebereinstimmung der Resultate unter sich brachte mich auf den Gedanken, es möchte die Anwendung des Natronsalzes Veranlassung der Abweichung derselben von der Theorie seyn. Bei dem folgenden Versuche, der ganz eben so angestellt wurde, wie die oben angeführten, wendete ich daher statt dessen das Magnesiasalz von der Formel PMg² an, welches nach starkem Glühen der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde zurückbleibt.

Aus 0,1497 Grm. dieses Salzes erhielt ich 0,442 Grm. phosphorsaures Bleioxyd. Wäre dieses nach der Formel  $\ddot{P}\dot{P}b^2$  zusammengesetzt, so entspräche die gefundene Menge

des Bleisalzes einem procentischen Gehalt des Magnesiasalzes an Phosphorsäure von 71,54. Wäre dagegen seine Formel PPb³, so müßte dieses 51,90 Proc. Säure enthalten. Das Magnesiasalz enthält aber bekanntlich 63,33 Proc. Phosphorsäure.

Dieses Resultat brachte mich auf den Gedanken, dass die Anwesenheit der Pyrophosphorsäure in den zu dem Versuche benutzten phosphorsauren Salzen die Veranlassung zu jenen Abweichungen der Versuche von der Theorie gegeben haben möchte.

Bei dem folgenden Versuche schmelzte ich daher die gewogene Menge des Magnesiasalzes mit kohlensaurem Natron, um die Pyrophosphorsäure dadurch in die dreibasische Säure umzuwandeln. Mit der geschmolzenen Masse wurde dann eben so verfahren, wie bei den eben erwähnten Versuchen.

So erhielt ich aus 0,2414 Grm. des Magnesiasalzes 0,896 Grm. phosphorsaures Bleioxyd. Wäre diess nach der Formel PPb<sup>3</sup> zusammengesetzt, so würde daraus auf einen Gehalt des Magnesiasalzes an Phosphorsäure von 65,37 Proc. zu schließen seyn. Es enthält aber nur 63,33 Proc.

Alle diese Versuche schreckten mich, obgleich sie zu keinem genügenden Resultate führten, dennoch noch nicht ab, sie weiter fortzusetzen. Im Gegentheil schien es mir interessant den Grund auszumitteln, welcher Veranlassung gewesen seyn möchte, dass ich bei dem letzten Versuche mehr phosphorsaures Bleioxyd erhielt, als ich hätte erhalten müssen, wenn das reine dreibasische Salz niedergefallen wäre. Zu dem Ende stellte ich den zuletzt erwähnten Versuch noch einige Male an, untersuchte aber das geglühte phosphorsaure Bleioxyd auf seinen Gehalt an Bleioxyd, indem ich es wieder in Salpetersäure löste, mit Schwefelsäure und Alkohol das Bleioxyd fällte, und das auf einem Filtrum gesammelte, mit Alkohol ausgewaschene schwefelsaure Bleioxyd trocknete, glühte und wog.

0,1613 Grm. phosphorsaure Magnesia lieferten so 0,617 Grm. phosphorsaures Bleioxyd, und aus diesen wurden 0,6908

Grm. schweselsauren Bleioxyds erhalten. Diess entspricht 0,5082 Grm. Bleioxyd. In den 0,1613 Grm. phosphorsaurer Talkerde mussten demnach 0,1088 Grm. Phosphorsäure enthalten seyn, oder in 100 Th. 67,45 Theile.

Aus 0,1527 Grm. phosphorsaurer Magnesia erhielt ich 0,670 Grm. phosphorsaures Bleioxyd und 0,717 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Diess entspricht 0,5274 Grm. Bleioxyd und 0,1426 Grm. Phosphorsäure oder 93,39 Proc. des Magnesiasalzes.

0,149 Grm. desselben Salzes gaben endlich 0,6015 Grm. des phosphorsauren und 0,6597 Grm. des schwefelsauren Bleisalzes. Da in letzterem 0,4853 Grm. Bleioxyd enthalten sind, so würde hieraus ein Gehalt des Magnesiasalzes an Phosphorsäure von 0,1162 Grm. oder 77,98 Proc. folgen.

In allen diesen Fällen erhielt ich also mehr Phosphorsäure, als die angewendete phosphorsaure Magnesia enthal-Meine erste Vermuthung war die, es ten haben konnte. möchte trotz aller Vorsicht etwas Chlorblei mit dem phosphorsauren Bleioxyd niedergefallen seyn, wofür auch die Bemerkung zu sprechen schien, die ich beim Glühen des phosphorsauren Bleioxyds wiederholentlich zu machen Gelegenheit hatte, dass nämlich bei starker Hitze weisse Dämpfe aus demselben emporstiegen, die ich für Chlorblei hielt. Deshalb wendete ich bei einem folgenden Versuche alle Vorsicht an, um die Abscheidung des Chlorbleis zu vermeiden. Es wurde ein möglichst geringer Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd angewendet, die Flüssigkeit heiß filtrirt, und so lange mit heißem Wasser ausgewaschen bis das Waschwasser nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd eine Trübung zeigte.

Der aus 0,2158 Grm. phosphorsaurer Talkerde auf solche Weise erhaltene Niederschlag wog, einmal geglüht, 0,9057 Grm., nahm aber bei erneutem Glühen unter Entwicklung einiger Dämpfe noch ab, bis er endlich 0,8942 Grm. wog. Hieraus wurden 0,968 Grm. schwefelsauren Bleioxyds erhalten. Dies entspricht 0,7121 Grm. Bleioxyd. In den 0,2158 Grm. des Talkerdesalzes müsten also 0,1821 Grm. oder in

100 Th. 84,38 Th. Phosphorsäure enthalten gewesen seyn, wenn das geglühte Bleisalz reines dreibasisches phosphorsaures Bleioxyd gewesen wäre. Die Theorie verlangt aber einen Gehalt des Magnesiasalzes von 63,33 Proc.

Nach diesem Versuche konnte nicht mehr eine Verunreinigung des phosphorsauren Bleioxyds mit Chlorblei als Ursache dieser Differenzen angenommen werden. Die erwähnten Versuche lassen aber keine Annahme zu, als daß in dem geglühten Niederschlage, außer Phosphorsäure und Bleioxyd, noch ein anderer Körper enthalten seyn mußte. Es bleibt nur übrig anzunehmen, daß Chlorblei mit dem phosphorsauren Bleioxyd in chemische Verbindung treten, daß also künstlich eine ähnliche oder vielleicht dieselbe Verbindung erzeugt werden könne, die als Mineral unter dem Namen Buntbleierz bekannt ist.

Zunächst kam es darauf an, die Gegenwart des Chlors in dem gut ausgewaschenen Niederschlage direct nachzu-Zu dem Ende wurde derselbe nochmals dargeweisen. stellt, mit Wasser anhaltend ausgekocht, und endlich noch mit kochendem Wasser auf dem Filtrum gewaschen, bis das Filtrat keine Spur von Salzsäure mehr enthielt. Wurde das so erhaltene Bleisalz in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so erhielt ich stets einen starken Niederschlag von Chlorsilber. war zu vermuthen, dass das nach Berzelius aus Chlorblei und phosphorsaurem Natron dargestellte phosphorsaure Bleioxyd auch Chlorblei enthalten möchte. Ein Versuch bestätigte diese Vermuthung vollkommen. Die Lösung des auf diese Weise dargestellten Salzes in Salpetersäure gab, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, eine starke Fällung Ueberhaupt scheint das phosphorsaure von Chlorsilber. Bleioxyd, welches drei Atome der Basis enthält, eine starke Neigung zu haben, sich mit Chlorblei zu verbinden, denn stets fand ich diess im Niederschlage, wenn phosphorsaures Bleioxyd aus einer Flüssigkeit niedergeschlagen wurde, die Chlor enthält.

Diese Beobachtungen veranlassten mich, die phosphor-

sauren Salze des Bleioxyds zum Gegenstande einer neuen Untersuchung zu machen, deren Resultate in dem nächsten Hefte enthalten seyn werden. Zunächst ist aber aus diesen Versuchen klar, dass die Bestimmung der Phosphorsäure durch directe Wägung des geglühten, durch salpetersaures Bleioxyd aus der essigsauren Lösung erhaltenen Niederschlags nicht hinreichend genaue Resultate liefert. Außer dem Gehalt desselben an Chlorblei bietet ohne Zweisel auch die leichte Reducirbarkeit des Bleioxyds in dieser Verbindung durch die Kohle des Filtrums eine Ursache für die so sehr variirenden Resultate obiger Versuche dar.

Ich ging um so lieber von dieser Methode der directen Wägung jenes Niederschlags ab, als es mir mit Schwierigkeiten verknüpst zu seyn schien, jede Verunreinigung desselben von Chlorblei zu vermeiden, abgesehen von dem, welches wesentlich zu seiner Constitution gehört. dessen versuchte ich nun, um dennoch die Methode, die Phosphorsäure durch ein Bleisalz von Alkalien und alkalischen Erden abzuscheiden, zur quantitativen Bestimmung derselben bei Aschenanalysen anzuwenden, aus dem Bleiniederschlage die Phosphorsäure wieder abzuscheiden, und sie dann durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia niederzuschlagen. Zu dem Zweck wurde derselbe bei den folgenden Versnchen in etwas verdünnter Salpetersäure gelöst, das Bleioxyd mittelst Schwefelsäure und Alkohol niedergeschlagen, und nachdem das schwefelsaure Bleioxyd vollständig mit Alkohol ausgewaschen worden war, aus der filtrirten Flüssigkeit durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia die Phosphorsäure gefällt. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Ammoniakslüssigkeit gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die zuerst hier anzuführenden Versuche wurden so angestellt, dass die zu denselben angewendeten Mengen pyrophosphorsaurer Magnesia nicht mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurden, weil ich hoffte, die darin enthaltene Pyrophosphorsäure würde sich während der Dauer der Arbeit in die gewöhnliche Phosphorsäure Der erste Versuch schien diese Ansicht zu umwandeln. bestätigen.

Ich erhielt nämlich bei Anwendung von 0,1385 Grm. geglühter phosphorsaurer Talkerde aus dem daraus nach der oben beschriebenen Methode hergestellten Bleiniederschlage 0,1378 Grm. phosphorsaure Talkerde wieder.

Da es aber möglich ist, dass durch den Zusatz von schwefelsaurer Magnesia zu der alkoholischen, Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit, welche von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt worden war, neben der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde auch noch schwefelsaure Talkerde, welche bekanntlich in Alkohol schwer löslich ist, niedergefallen war, welche zwar durch das ammoniakhaltige Waschwasser hätte gelöst werden müssen, aber wegen Abwesenheit von Ammoniaksalzen in demselben möglicherweise so hätte zersetzt werden können, dass die Talkerde sich ausscheiden musste, so war die Möglichkeit vorhanden, dass die Uebereinstimmung der bei dem zuletzt angeführten Versuche gefundenen Menge phosphorsaurer Talkerde mit der angewendeten nur durch Compensation eines Fehlers mittelst dieses Fehlers veranlasst worden seyn möchte. Um dieses zu untersuchen, wurde bei den folgenden Versuchen, die sonst ganz eben so angestellt wurden, wie jener, der Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde anfänglich mit ammoniak - und zugleich salmiakhaltigem Wasser gewaschen.

Auf diese Weise erhielt ich bei Anwendung von 0,286 Grm. phosphorsaurer Magnesia nur 0,250 Grm., und bei einem anderen Versuche, zu welchem 0,2385 Grm. angewendet wurden, nur 0,216 Grm. wieder.

Hieraus scheint hervorzugehen, dass die eben geäusserte Vermuthung richtig seyn möchte, zugleich aber, dass selbst auf diese Weise die Phosphorsäure nicht genau bestimmt werden könne.

Allein noch hoffte ich, dass die Anwendung des pyrophosphorsauren Salzes diese Differenz veranlasst haben, dass, mit anderen Worten, dieselbe von nicht vollkommener Unlöslichkeit der pyrophosphorsauren Magnesia in einer ammoniakalischen Flüssigkeit herrühren möchte.

Um dieses nachzuweisen, löste ich eine gewogene Menge

geglühter, also pyrophosphorsaurer Magnesia in Salzsäure auf, und schlug sie aus der Lösung durch Ammoniak mit Zusatz von etwas schwefelsaurer Magnesia wieder nieder. Der so erhaltene geglühte Niederschlag wog stets viel weniger, als die angewendete Menge des Talkerdesalzes betrug.

In einem Versuche erhielt ich statt 0,335 Grm. nur 0,270 Grm., im zweiten statt 0,498 Grm. nur 0,432 Grm., und im dritten statt 0,2628 Grm. gar nur 0,193 Grm. dieses Salzes wieder. Es ist daher bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz wohl zu beachten, dass nur die gewöhnliche Phosphorsäure nach dieser Methode bestimmt werden kann. Demnach ist klar, dass auch bei den obigen Versuchen die Eigenschaft der pyrophosphorsauren Magnesia, durch Ammoniak nicht vollständig gefällt zu werden, die Ursache des Misslingens derselben seyn konnte. Daher wiederholte ich jene Versuche ganz in derselben Weise nochmals, doch mit der Vorsorge, dass die Pyrophosphorsäure des geglühten Magnesiasalzes durch Schmelzen desselben mit kohlensaurem Natron in die dreibasische Säure umgewandelt wurde, bevor ich sie durch salpetersaures Bleioxyd niederschlug, und diese Versuche haben endlich das gewünschte Resultat in solcher Vollkommenheit gegeben, dass an der Genauigkeit dieser Methode. die Phosphorsäure zu bestimmen, nicht zu zweifeln ist.

Ich lasse dieselben hier folgen:

- 1) Bei Anwendung von 0,259 Grm. phosphorsaurer Talkerde erhielt ich 0,261 Grm. dieses Salzes wieder.
- 2) Bei einem zweiten Versuche wurden 0,2255 Grm. jenes Salzes angewendet, und 0,2265 Grm. wieder erhalten.
- 3) Von 0,344 Grm. phosphorsaurer Magnesia endlich erhielt ich 0,343 Grm. wieder.

Die geringen Abweichungen zwischen den gefundenen und angewendeten Mengen des Magnesiasalzes sind ohne Zweifel nur durch Fehlerquellen veranlasst, welche jedem analytischen Versuche anhasten, und ich glaube daher, die Brauchbarkeit dieser Methode, die Phosphorsäure von den Alkalien und alkalischen Erden abzuscheiden und quantitativ zu bestimmen, durch die angeführten Versuche hinreichend erwiesen zu haben.

Ich war oben in der Beschreibung der Methode der Scheidung der Aschenbestandtheile bis zu dem Punkte gelangt, dass nach Abscheidung der Kieselsäure, des phosphorsauren Eisenoxyds, der Kalkerde und der phosphorsauren Talkerde nur noch Phosphorsäure, Kali und Natron oder in seltenen Fällen auch Magnesia, Kali und Natron, und keine Phosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten seyn konnte. Zunächst muß nun die Phosphorsäure abgeschieden werden. Zu dem Ende dampft man die Flüssigkeit bis fast zur Trockne ein, um das freie und essigsaure Ammoniak möglichst abzuscheiden, und setzt zu der mit Essigsäure angesäuerten verdünnten Flüssigkeit, nachdem sie bis fast zum Kochen erhitzt ist, eine sehr verdünnte Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd hinzu, bis ein neuer Tropfen derselben keinen Niederschlag mehr veranlasst. Es lässt sich diess ziemlich leicht beobachten, wenn man vor Zusatz dieses Probetropfens die heiße Flüssigkeit einen Augenblick von der Lampe nimmt. Das gefällte phosphorsaure Bleioxvd senkt sich ziemlich schnell zu Boden, und in der überstehenden Flüssigkeit lässt sich dann jede entstehende Trübung leicht bemerken. Darauf setzt man eine Mischung von Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniak hinzu, um das überschüssig zugesetzte Bleioxyd zu fällen, filtrirt die Flüssigkeit noch heiss ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser gut aus. Durch das Ammoniak und kohlensaure Ammoniak wird nichts von dem phosphorsauren Bleioxyd so zersetzt, dass Phosphorsäure in die Lösung überginge, wie diess in einem folgenden Aufsatze: "Neue Methode, die Magnesia von den Alkalien zu scheiden «, bewiesen ist. Man bringt ihn darauf noch mit dem Filtrum in ein Becherglas. löst ihn in wenig verdünnter Salpetersäure auf, und schlägt das Bleioxyd mit Schwefelsäure und Alkohol nieder. Darauf filtrirt man ab, wäscht mit etwas verdünntem Alkohol aus, und fällt die Phosphorsäure aus der vorher mit Ammoniak übersättigten filtrirten Flüssigkeit mittelst schwefelsaurer Magnesia. Nachdem die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde sich vollständig gesenkt hat, gießt man vorsichtig die Flüssigkeit auf ein Filtrum, auf welchem der Niederschlag zuerst mit salmiakhaltendem ammoniakalischem Wasser und zuletzt nur mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen wird. Man glüht und wägt ihn auf die bekannte Weise.

Die Flüssigkeit, welche von dem Bleiniederschlage abfiltrirt ist, enthält, wenn bei dem eben beschriebenen Versuche wirklich ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde entstanden seyn sollte (die Entstehung eines Niederschlags durch das Bleisalz genügt natürlich nicht, da derselbe aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehen könnte), nur noch Kali und Natron, welche auf die bekannte Weise als schwefelsaure Salze bestimmt werden, aus denen das Kali durch Platinchlorid abgeschieden wird.

Sollte man dagegen in dem durch das Bleioxydsalz erhaltenen Niederschlag keine Phosphorsäure haben auffinden können, so kann noch Magnesia neben Kali und Natron in der Flüssigkeit enthalten seyn. Diese werden leicht nach der in dem folgenden Heft dieser Annalen von mir angegebenen Methode geschieden und bestimmt.

In dem Vorhergehenden ist die Methode enthalten, nach welcher man verfährt, um die feuerbeständigen Bestandtheile solcher organischen Substanzen zu bestimmen, welche weder kohlensaure Alkalien noch Salze dieser Basen mit organischen Säuren enthalten. Dieser Fall ist der seltenere. Der normale Harn ist die einzige organische Substanz, in welcher die Abwesenheit jener Verbindungen erwiesen ist. Ich komme jetzt zur Besprechung desjenigen Falles, wo auch sie zu berücksichtigen sind. Es kommt hier namentlich darauf an, diejenige Menge der Kohlensäure zu bestimmen, welche der Summe der Kohlensäure der in der organischen Substanz enthaltenen und der aus den organisch sauren Salzen beim Verkohlen sich bildenden kohlensauren Salze entspricht, zu bestimmen.

Weiter oben habe ich gezeigt, dass wenn ein kohlensaures Alkali mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron bis zur Verkohlungshitze erhitzt wird, Kohlensäure ausgetrieben und dreibasisches phosphorsaures Natron gebildet wird. Es geht also bei der Verkohlung organischer Substanzen, wenn diese beiden Salze gemengt in der Kohle enthalten sind, was wohl in den meisten Fällen der Fall ist, immer aber vorgesehen werden muß, stets Kohlensäure verloren, und es kommt daher bei Untersuchung der Aschen darauf an, nicht allein die zurückgebliebene, sondern auch die hiedurch ausgetriebene Menge an Kohlensäure zu bestimmen. Zunächst suchte ich nach einem Mittel, die beim Verkohlen unter Bildung von dreibasischem phosphorsauren Alkalisalz ausgetriebene Kohlensäure zu restituiren, um sie dann direct zu bestimmen. Da die phosphorsauren Salze mit drei Atomen feuerbeständiger alkalischer Basis durch Kohlensäure wieder in solche mit zwei Atomen derselben und mit einem Atom Wasser umgewandelt werden, so durfte ich hoffen, durch Einwirkung dieser Gasart, auf die mit Wasser digerirte Kohle der organischen Substanz, die darin enthaltenen phosphorsauren Salze wieder in denselben Zustand zurückzuführen, in dem sie vor der Verkohlung waren, und ihnen wieder gerade so viel Kohlensäure zuzuführen, als der organischen Substanz durch das Verkohlen entzogen worden war, vorausgesetzt, was man wohl annehmen kann, dass saure phosphorsaure Salze neben kohlensauren oder organisch sauren im Organismus nicht bestehen können. Die in der Masse nach dieser Operation enthaltene Kohlensäure hoffte ich unmittelbar nach einer der bekannten Methoden bestimmen zu können.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu beweisen, waren jedoch einige Einwürfe zu beseitigen, erstens, ob bei der zum Verkohlen nöthigen Hitze die rückständige Kohle nicht noch etwas Kohlensäure condensirt zurückhalten möchte, welche dann bei Bestimmung derselben durch eine Säure mit ausgetrieben werden könnte; zweitens, ob bei dieser Austreibung die Kohle nicht Kohlensäure zurückhalten möchte,

wodurch ein Verlust an Kohlensäure entstehen könnte, endlich drittens, ob durch Kohlensäure wirklich die phosphorsauren Alkalisalze mit drei Atomen der feuerbeständigen Basis vollständig in das gewöhnliche Salz umgewandelt werden könnten.

Die ersten beiden Fragen erledigte ich durch folgende Mit der Lösung einer gewogenen Menge zeschmolzenen reinen kohlensauren Natrons wurde eine bedeutende Parthie bei derjenigen Temperatur dargestellter reiner Zuckerkohle, bei welcher die Verkohlung organischer Substanzen zur Bestimmung ihrer Asche geschehen muß, in einem Glaskolben gemengt, in welchen ein Salzsäure enthaltendes Röhrchen so eingebracht werden konnte, dass sich die Säure nicht mit jener Lösung mischte. Ein durchbohrter Kork verschloss den Kolben, und besestigte auf demselben ein mit zwei Kugeln versehenes, um es bequem auf die Wage bringen zu können, drei Mal rechtwinklich gebogenes Chlorcalciumrohr. Der Apparat wurde, nachdem er eine Stunde und mehr auf der Wage gestanden hatte, gewogen. Sobald die Säure mit großer Vorsicht sehr allmälig mit der alkalischen Flüssigkeit gemischt war, befestigte ich an das Chlorcalciumrohr ein zweites, um den Zutritt der Feuchtigkeit der Atmosphäre zu ersterem zu verhindern, und trieb durch wiederholtes Erwärmen die Kohlensäure vollständig aus. Nach zwölf bis vier und zwanzig Stunden wurde der Apparat wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz musste genau der Menge Kohlensäure entsprechen, welche in der angewendeten Menge des Natronsalzes enthalten war, wenn die Eigenschaft der Kohle, Gase zu condensiren, ohne Einfluss auf die Kohlensäurebestimmung wäre.

Aus 0,670 Grm. kohlensauren Natrons erhielt ich 0,276 Grm. Kohlensaure; aus 0,7595 Grm. 0,310 Grm.; aus 0,6825 Grm. 0,2835 Grm.; aus 0,7093 Grm. 0,2945 Grm. Kohlensaure. Diese entspricht in den vier Versuchen einem procentischen Gehalt des kohlensauren Natrons von 4149; 40,82; 41,54; 41,56 Procent Kohlensaure. Die Rechnung ergiebt

41,30 Proc. Diese Zahl stimmt mit den gefundenen hinreichend überein, um den Schluss zu gestatten, dass die Anwesenheit der Kohle keinen Einsluss auf die Genauigkeit dieser Methode der Kohlensäurebestimmung äussert.

Um die letzte Frage zu erledigen, nämlich, ob durch Kohlensäure die phosphorsauren Salze mit drei Atomen feuerbeständiger alkalischer Basis vollständig in kohlensaures Alkali verwandelt werden, schmelzte ich eine gewogene Quantität kohlensauren Natrons mit etwas gewöhnlichem phosphorsauren Natron zusammen. Unter Aufbrausen bildete sich das Salz mit drei Atomen feuerbeständiger Basis. Die Masse wurde in Wasser gelöst, durch die Lösung so lange Kohlensäure geleitet, bis selbst beim schwachen Erwärmen derselben sich sogleich Gasblasen am Boden des Gefässes bildeten, und dieselbe dann im Wasserbade bis fast zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde nun vollständig in den oben beschriebenen Apparat zur Kohlensäurebestimmung gebracht, auf die dort angegebene Weise die Kohlensäure ausgetrieben und bestimmt.

So erhielt ich Kohlensäuremengen, welche einen procentischen Gehalt des Natronsalzes von 56,05; 48,25; 53,62 entsprechen würden, während der wahre Gehalt desselben nur 41.30 beträgt. Selbst wenn ich die Masse im Wasserbade zur Trockne abdampfte, ehe die Kohlensäure bestimmt wurde, erhielt ich 48,67; 44,59 Proc. Kohlensäure. Erhitzte ich aber die zur Trockne abgedampfte Masse bis 105° - 110°, so erhielt ich stets zu wenig Kohlensäure, nämlich 39,55; 33,78 Proc. Indem ich nach dem Grunde für diese unerwarteten Resultate meiner Versuche forschte. fand ich, dass das pyrophosphorsaure Natron, welches sich beim Glühen von kohlensaurem mit phosphorsaurem Natron bilden konnte, durch Kohlensäure in saures pyrophosphorsaures und kohlensaures Salz zersetzt wird. Denn wurde durch eine Lösung von diesem Salze Kohlensäure geleitet, und die überschüssige Kohlensäure durch Abdampfen bis fast zur Trockne verjagt, so brauste die rückständige Flüssigkeit nicht unbedeutend beim Zusatz von Salzsäure.

Hieraus geht hervor, dass es nicht möglich ist, gerade eben so viel Kohlensäure einer verkohlten Masse wieder zu restituiren, als sie in Folge der Zersetzung eines kohlensauren Salzes durch ein pyrophosphorsaures Salz bei der Verkohlungstemperatur verloren hat. Ich hätte diese Versuche nicht ausführlich beschrieben, wenn ich nicht geglaubt hätte, sie möchten doch bei anderen Untersuchungen von Nutzen seyn können; denn es ist mir indessen ein Grund für die Unbrauchbarkeit der Methode der directen Kohlensäurebestimmung überhaupt wieder eingefallen, den ich bei Anstellung jener Versuche übersehen hatte. Es ist nämlich die Bildung von Cyanmetallen oder cyansauren Salzen nicht zu vermeiden, wenn kohlensaure Alkalien mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen selbst nur bis zur Verkohlungstemperatur erhitzt werden, und es ist klar, dass wenn statt einer gewissen Portion Kohlensäure eine aequivalente Menge dieser Säuren ausgetrieben wird, der Gewichtsverlust ein anderer seyn muss, als wenn die ausgetriebene Säure nur Kohlensäure wäre.

Ich schritt daher zur Prüfung einer anderen Methode. diejenige Kohlensäuremenge zu bestimmen, welche einen Schluss auf die Menge kohlensaurer oder organisch saurer Salze mit feuerbeständiger Basis gestattete, die in einer zu untersuchenden organischen Substanz enthalten sind. nämlich durch Salzsäure die phosphorsauren Salze mit drei Atomen feuerbeständiger Basis, wenn sie damit abgedampst und schwach geglüht werden, eben so zersetzt werden, wie durch Kohlensäure, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass statt kohlensauren Salzes eine aequivalente Menge eines Chlormetalles sich erzeugt, so hoffte ich, durch Bestimmung des Chlorgehalts der Aschenbestandtheile einer organischen Substanz, nachdem dieselben mit Salzsäure digerirt, bis zur Trockne abgedampft und wieder schwach geglüht worden sind, einen Schluss auf die Menge jener Salze in der unverkohlten organischen Substanz möglich zu machen, wobei natürlich auf den Chlorgehalt derselben Rücksicht genommen werden muss.

Man würde also auf folgende Weise verfahren müssen.

Eine gewogene Portion des organischen Körpers wird auf die oft erwähnte Weise verkohlt, die Masse mit Wasser zerrieben und anhaltend mit heißem Wasser ausgewaschen. Nachdem dieß mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat in einem hellen Raume so lange gestanden hat, bis durchaus kein Geruch nach Cyanwasserstoffsäure mehr zu bemerken ist, wenn derselbe beim Ansäuren zum Vorschein gekommen seyn sollte, so bestimmt man die Menge des Chlors in dieser Flüssigkeit nach der bekannten Methode durch salpetersaures Silberoxyd.

Die andere Portion derselben organischen Substanz wird gleichfalls verkohlt, die verkohlte Masse mit Salzsäure fein gerieben und in einer Schale mit Salzsäure längere Zeit digerirt. Darauf filtrirt man ab, wäscht mit heißem Wasser die Kohle aus, dampft das Filtrat zur Trockne ein, glüht den Rückstand gelinde und bestimmt nun den Gehalt desselben an Chlor.

Die Differenz der durch diese beiden Versuche gefundenen, auf Procente berechneten Chlormengen ist die dem procentischen Gehalt der organischen Substanz an kohlensauren oder organisch sauren Salzen mit feuerbeständiger Basis aequivalente Menge Chlor. Es läßt sich daher daraus berechnen, wie groß der Kohlensäuregehalt der feuerbeständigen Bestandtheile der zu untersuchenden organischen Substanz hätte seyn müssen, wenn nicht bei der Verkohlung Kohlensäure durch Einwirkung eines zweibasischen phosphorsauren Salzes auf ein kohlensaures Alkali ausgetrieben worden wäre.

Um die Genauigkeit dieser Methode zu beurtheilen, muss zuerst begründet werden, dass von den Basen der unorganischen Bestandtheile organischer Substanzen bei der vorgeschlagenen Methode der Darstellung ihrer feuerbeständigen Bestandtheile nichts verloren geht, und dass die Quantität Säure, welche dieselben, nachdem sie mit Salzsäure abgedampst und schwach geglüht sind, binden, der aequivalent ist, mit welcher sie vor dem Verkohlen verbunden waren. Ersteres ist, wie schon oben bemerkt ist, schon

von H. Rose dargethan worden, ich brauche mich daher hier nicht weiter darauf einzulassen. Um dagegen letzteres nachzuweisen, müssen wir den ganzen Process, welcher bei jener Operation mit den feuerbeständigen Bestandtheilen vorgehen muss, durchgehen.

Die schwefelsauren Salze und die Chlormetalle können durch Einwirkung von Salzsäure in keiner Weise verändert werden, die überschüssige Salzsäure muß beim schwachen Glühen derselben ausgetrieben werden. Diejenige Quantität Basis aber, welche an Kohlensäure oder an eine organische Säure in der organischen Substauz gebunden war, muß nach bekannten chemischen Gesetzen eine aequivalente Menge Salzsäure binden. Nur die phosphorsauren Salze machen einige Schwierigkeiten, weil die Säure derselben bei der zu den Versuchen nothwendigen Temperatur in Pyrophosphorsäure verwandelt werden kann, wo sie dann eine ganz andere Quantität Basis bindet, als in ihrer gewöhnlichen Modification, in welcher Form sie in organischen Substauzen enthalten angenommen werden muß.

Beim Verkohlen organischer Substanzen, welche kohlensaure oder organisch saure Salze mit feuerbeständiger Basis enthalten, kann nichts von dem Chlorgehalt dersclben verloren gehen. Da einerseits in ihnen das Chlor stets mit Metallen, welche feuerbeständige Basen bilden, verbunden seyn muss, und da diese Chlormetalle bei der Verkohlungstemperatur weder verslüchtigt noch durch die gebildete Kohle oder durch die vorhandenen Salze zersetzt werden können. Von der Kohle ist diess bekannt, eben so von den schwefelsauren, kohlensauren und cyansauren Salzen, wie von den Cyanmetallen, welche alle in der verkohlten Masse vorkommen können. Dass auch die phosphorsauren Salze nicht die Zersetzung jener Chlorverbindungen veranlassen können, habe ich durch Versuche nachzuweisen mich bemüht. Schon oben habe ich erwähnt. dass wenn eine Mengung von Chlornatrium mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron bis zur Verkohlungstemperatur erhitzt, und aus der in verdünnter Salpetersäure gelö-

sten Masse durch einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd das Chlor vollständig ausgefällt wird, man durch Zutröpfeln von Ammoniak zu der filtrirten Flüssigkeit einen rein weißen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd erhält. Das aus dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron durch das schwache Glühen hergestellte pyrophosphorsaure Natron wirkt daher bei dieser Temperatur nicht zersetzend auf Chlornatrium ein, denn wäre diess der Fall, so müste der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag gelb seyn, wie er es in dem Falle ist, wenn jene Mengung heftig geglüht wird. Es ist also in der Kohle solcher organischer Substanzen noch die ganze Menge Chlor enthalten, welche sich in der unverkohlten Substanz befand. gleich aber sind bei der Verkohlung die organisch sauren Salze in kohlensaure, cyansaure oder in Cyanmetalle, die gewöhnlichen phosphorsauren Alkalisalze in pyrophosphorsaure umgewandelt worden, durch deren Einwirkung auf einander sich zum Theil wieder gewöhnlich phosphorsaures Alkali mit drei Atomen fixer Basis gebildet haben kann.

Wird nun diese Masse mit Salzsäure ausgezogen, so bilden die kohlensauren, die cyansauren Salze und die Cyanmetalle Chlormetalle; die phosphorsauren Alkalisalze dagegen werden in Chlormetalle und einerseits saure pyrophosphorsaure Salze, andererseits Salze von der Formel PR' + H zersetzt. Man sollte daher meinen, dass man beim Abdampfen des sauren Auszuges der Kohle nicht allein so viel Chlor mehr, als in der Kohle zugegen war, im Rückstande behalten müßte, als den kohlensauren und organisch sauren Salzen der organischen Körper entspricht, sondern · außerdem noch so viel mehr, als bei Zersetzung des pyro. phosphorsauren Alkalis sich Chlormetall bilden kann. Allein beim Abdampfen der durch Salzsäure stark sauren Flüssigkeit wird bekanntlich die Pyrophosphorsäure wieder in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt, und beim Abdampfen zur Trockne bleibt daher nur das gewöhnliche phosphorsaure Natron zurück. Glüht man die Masse schwach, um die letzten Spuren von freier Salzsäure zu verjagen, so müste man danach wieder nur neutrales pyrophosphorsaures Natron und keine Spur des sauren Salzes erhalten. Es müssen also in der mit Salzsäure abgedampsten und schwach geglühten Masse nur gerade so viel Chlor mehr enthalten seyn, als der Quantität kohlensaurer und organisch saurer Salze entspricht, welche in der organischen Substanz enthalten waren.

Dass wirklich bei solcher Behandlung von verkohlten organischen Substanzen die Bildung von pyrophosphorsaurem Alkalisalz der Bestimmung der Kohlensäuremenge, welche den in denselben enthaltenen kohlensauren und organisch sauren Salzen mit feuerbeständiger Basis entspricht, keinen Eintrag thut, scheint durch die weiter oben angeführten Versuche mit Harn experimentell dargethan worden zu seyn. Hätte nämlich das bei Verkohlung des Harns gebildete pyrophosphorsaure Natron, als die Kohle mit Salzsäure ausgezogen wurde, Veranlassung zur Bildung von etwas Chlormetall gegeben, so müsste in der mit Salzsäure extrabirten Parthie derselben, nach dem Abdampfen und schwachen Glühen des sauren Auszuges, mehr Chlor gefunden worden seyn, als in der mit Wasser ausgezogenen Harnkohle, wenn nicht ein Fehler nach der entgegengesetzten Richtung vorhanden seyn sollte, welches jedoch bei dem vorliegenden Falle nicht statt hat. Die beiden Chlormengen waren aber vollkommen gleich, und es scheint daher hiedurch die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode der Bestimmung jener Kohlensäuremenge experimentell nachgewiesen zu seyn.

Dessen ungeachtet wollte ich es doch nicht unterlassen, auch noch einen directen Versuch zu machen. Ich glühte nämlich ein Gemenge einer gewogenen Quantität kohlensauren Natrons und einer solchen Menge gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, dass noch etwas pyrophosphorsaures Natron in der geglühten Masse zurückblieb, löste die Masse in Wasser, trieb durch einen starken Ueberschus von Salzsäure die Kohlensäure aus, dampste die Lösung zur Trockne ein und glühte den Rückstand schwach. Aus der in Was-

ser und Salpetersäure wieder gelösten Masse wurde das Chlor nach der bekannten Methode gefällt und bestimmt. Auf ein Aequivalent kohlensauren Natrons mußte genau ein Aequivalent Chlorsilber gewonnen werden.

Als 0,6433 Grm. kohlensaures Natron auf die angeführte Weise behandelt wurden, erhielt ich 1,9925 Grm. Chlorsilber. Diess entspricht einen Gehalt des kohlensauren Natrons von 0,3054 Grm. oder 47,47 Proc. Kohlensaure.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich bei Anwendung von 0,6067 Grm. kohlensauren Natrons 1,837 Grm. Chlorsilber. Diess entspricht 0,2815 Grm. oder 46,40 Proc. Kohlensäure.

Bei Anwendung von 0,412 Grm. des Natronsalzes wurden endlich 1,222 Grm. Chlorsilber erhalten. Diess entspricht 0,1873 Grm. oder 45,46 Proc. Kohlensäure. Der procentische Gehalt des kohlensauren Natrons beträgt aber 41,30.

Endlich erhielt ich bei Anwendung von 0,4378 kohlensauren Natrons 1,232 Grm. Chlorsilber. Daraus ist auf einen Gehalt dieses Salzes an Kohlensaure von 0,1888 Grm. oder 43,12 Proc. zu schließen. Bei diesem Versuche war die Masse zur Austreibung der überschüssigen Salzsäure anhaltend bei etwas stärkerer Hitze geglüht worden, als zur Verkohlung organischer Substanzen nöthig ist.

Der Grund der Differenzen der Resultate dieser Versuche und der Theorie fand sich leicht. Als nämlich gewöhnliches phosphorsaures Natron mit etwas Salzsäure zur Trockne abgedampft, bis zur dunkeln Rothglühhitze in einer Platinschale erhitzt, die Masse in etwas Salpetersäure gelöst und zur Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd gesetzt wurde, entstand ein nicht unbedeutender Niederschlag von Chlorsilber, ein Beweis, dass noch etwas saures phosphorsaures Natron in der Masse zurückgeblieben war. Bedeutend stärkere Hitze zur Austreibung des Chlors anzuwenden, ist unthunlich, da, wie ich weiter oben gezeigt habe, dadurch unter Entwicklung von Chlor das dreibasische phosphorsaure Alkalisalz gebildet wird.

Es ist daher aus diesen Versuchen klar, dass auch nach dieser Methode nicht ganz genaue Resultate erhalten werden. Indessen müssen sie jedenfalls genauer ausfallen, als die nach den Methoden der directen Kohlensäurebestimmung gefundenen, mag man die beim Glühen der Kohle durch die phosphorsauren Alkalien ausgetriebene Quantität derselben nach der weiter oben beschriebenen Methode ersetzt haben oder nicht.

Sind keine phosphorsauren Alkalisalze in der organischen Substanz vorhanden, so sind alle drei Methoden genau, vorausgesetzt, dass zur directen Bestimmung der Kohlensäure die kohlige Masse, und nicht, wie H. Rose es vorschlägt, der wäsrige Auszug derselben angewendet wird. Denn in vielen Fällen, z. B. bei Untersuchung der Knochen, bleibt kohlensaurer Kalk im Rückstande, wenn man die Kohle derselben mit Wasser auswäscht. Finden sich dagegen jene Salze darin vor, so sprechen meine Versuche entschieden dafür, dass dann die Methode, die Kohlensäure durch die Differenz der Chlorsilbermengen in dem wäsrigen Auszug der Kohle und in dem abgedampsten und schwach geglühten salzsauren Auszug derselben zu bestimmen, die der Wahrheit am nächsten kommenden Resultate liesern wird.

Der Gehalt der organischen Substanzeu an phosphorsauren Alkalien ist in der Regel nicht groß, und es kann der dadurch hervorgebrachte Fehler nur sehr unbedeutend seyn. Dieß geht auch schon daraus hervor, daß ich bei den schon mehrmals erwähnten Versuchen mit Harn in dem wäßrigen Auszuge dieselbe Quantität Chlor fand, welche auch in dem schwach geglühten salzsauren Auszuge gefunden wurde, obgleich im Harn, im Verhältniß zu andern organischen Substanzen, ziemlich viel phosphorsaures Alkali enthalten ist.

Es ist aber noch ein Umstand zu berücksichtigen, welcher der Anwendung dieser Methode sich entgegenzustellen scheint. Es ist nämlich bekannt, dass sich die Kohle gewisser organischer Substanzen nur sehr schwer mit Was-

ser auswaschen läßt. Bei den pflanzlichen Substanzen, welche ich untersucht habe, ist es mir jedoch stets gelungen, die Kohle von allem Chlor zu befreien, so dass sie, mit Salpeter verpufft, an diesen eine kleine Spur Chlor abgab. Eben dasselbe gilt vom Hærn. Namentlich aber beim Blute hat es mir nicht gelingen wollen, selbst durch das anhaltendste Auswaschen mit kaltem oder heißem Wasser, selbst mit kalter und heißer verdünnter Salpetersäure, die Kohle von allem Chlor zu befreien. Der Niederschlag, welcher erhalten wurde, wenn der Salpeter, mit welchem die Kohle verpufft worden war, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wurde, war jedoch stets sehr gering, und bei Anwendung gleicher Quantitäten desselben Blutes schien seine Menge dem Anschein nach ziemlich gleich groß zu seyn. Da nun zur Bestimmung der Kohlensäure die Differenz zweier Chlorsilbermengen benutzt wird, bei deren Abscheidung man demselben sehr geringen Fehler ausgesetzt ist, so möchte er für die Kohlensäurebestimmung selbst wohl ziemlich vollständig aufgehoben sevn.

Es fragt sich aber ferner, wie die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile einer solchen organischen Substanz bestimmt werden soll, welche bei der Verkohlung kohlensaure Salze bildet. Offenbar muss man zuerst die Kohlensüure bestimmen, ehe man daran denken kann, zur Bestimmung derselben zu schreiten. Durch die Austreibung der Kohlensäure wird aber ihre Zusammensetzung wesentlich verändert, und es ist daher nicht möglich, sie direct zu bestimmen. Wenn man aber bedenkt, dass jene Veränderung nur darin besteht, dass an Stelle einer gewissen Quantität Kohlensäure eine ihr aequivalente Menge Chlor tritt, und dass jene Menge Kohlensäure durch einen Versuch ermittelt worden ist, so ist klar, dass, wenn man einfach die durch Abdampfen der salzsauren Lösung sämmtlicher feuerbeständiger Bestandtheile bis zur Trockne und durch schwaches Glühen erhaltene Salzmasse wägt, man eine Zahl erhält, aus der mittelst einer einfachen Correction wegen der Kohlensäure die wahre Menge der seuerbeständigen Bestandtheile der organischen Substanz leicht gefunden werden kann. Diese Correction ist zudem noch so unbedentend, dass, wenn nur wenig Kohlensäure vorhanden seyn sollte, die ursprünglich gefundene Zahl sast unverändert bleiben wird. Denn an die Stelle von einem Aequivalent Kohlensäure (275) und einem Aequivalent Sauerstoff (100; Summa 375) tritt ein Aequivalent Chlor mit dem Aequivalent 442,65.

Von der durch Abdampfen des salpetersauren Auszuges erhaltenen Menge feuerbeständiger Bestandtheile muß also noch so viel abgezogen werden, als die Differenz der Summe der gefundenen Kohlensäure, und der ihr aequivalenten Menge Sauerstoff einerseits und der ihr aequivalenten Menge Chlor andererseits beträgt. Man findet diese Differenz ein-

fach nach der Formel  $x = \frac{a(\mathcal{E}l - \ddot{\mathbf{C}} - \mathbf{O})}{\ddot{\mathbf{C}}}$ , wenn a die ge-

fundene Menge Kohlensäure,  $\mathcal{C}l$ ,  $\ddot{C}$ , O, aber die entsprechenden Atomgewichte bezeichnen. Da  $\frac{\mathcal{C}l - \ddot{C} - O}{\ddot{C}}$  eine

constante Zahl ist, nämlich = 0,246, so kann man die Formel auch einfach ausdrücken durch x=a.0,246.

Die Methode, das Chlor in den organischen Substanzen zu bestimmen, wie ich sie oben bei Gelegenheit der Kohlensäurebestimmung beschrieben habe, liefert gewiß in vielen Fällen ein genügendes Resultat. Allein ich erwähnte schon so eben, daß es mir nicht hat gelingen wollen, Blutkohle so weit auszuwaschen, daß in dem auf dem Filtrum bleibenden Rückstand, nachdem die Kohle vollständig verbrannt war, keine Spur von Chlor nachzuweisen gewesen wäre.

In diesen Fällen würde man also, wollte man das Chlor auf diese Weise bestimmen, stets etwas zu wenig Chlor erhalten. Dieser Fehler ist aber, nach meinen Versuchen, so gering, dass es wohl unnöthig ist, auch noch diejenige Menge Chlor zu bestimmen, welche etwa in der Kohle zurückbleiben sollte.

Die fernere Trennung der Bestandtheile solcher Aschen ist ganz dieselbe, wie ich sie oben für die Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile solcher organischer Substanzen, welche weder Kohlensäure noch organisch saure Salze feuerbeständiger Basen enthalten, ausführlich beschrieben habe.

## VIII. Ueber die Zusammensetzung des schwarzen Yttrotantals von Ytterby in Schweden; von Heinrich Rose.

Bei meinen früheren Untersuchungen über die Natur der metallischen Säuren, welche man für Tantalsäure hielt, hatte ich dieselbe in keinem andern Minerale angetroffen, als in den Tantaliten von Finnland. Der Columbit von Bodenmais in Baiern, von Nordamerika und vom Ilmengebirge, so wie der Samarskit (Uranotatal) von demselben Fundorte, enthalten entweder Mengungen von Niob- und Pelopsäure, oder Niobsäure allein, immer mit mehr oder weniger Wolframsäure verunreinigt, aber keine Tantalsäure.

Dieselbe Säure indessen, welche sich in den finnischen Tantaliten findet, ist auch in dem Yttrotantal von Ytterby in Schweden enthalten. Ich erhielt einige Stücke dieses Minerals, hinreichend, um die daraus dargestellte Säure hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu untersuchen, aus dem Königlichen Mineralienkabinette. Später, als die Untersuchung damit schon beendigt war, erhielt ich eine sehr große Menge vom Yttrotantal durch die Güte der Hrn. Berzelius, Mosander und Svanberg aus Schweden.

Ich stellte aus dem Mineral die Säure dar, indem dasselbe durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zerlegt wurde. Nachdem durch Wasser die Säure aus der geschmolzenen Masse abgeschieden worden war, wurde dieselbe auf die bekannte Weise mit Schwefelaumonium und darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelt.

Die gereinigte Säure, welche während des Glühens ihre weiße Farbe nicht veränderte, oder einen höchst geringen Stich in's Gelbliche erhielt, wurde durch Behandlung mit Kohle und Chlorgas in Chlorid verwandelt. Dasselbe hatte alle Eigenschaften des Tantalchlorids, wenn dasselbe aus den finnischen Tantaliten dargestellt wird. Wie bei diesem, so fand ich auch in dem aus dem Yttrotantal bereiteten Chloride eine wiewohl sehr geringe Spur von Wolframchlorid.

Es zeigte sich aber bei der Darstellung keine Spur von Niobchlorid. Auch vom Pelopchlorid konnte nichts entdeckt werden, obgleich diess, wie ich schon früher bemerkt habe, nicht mit Sicherheit im Tantalchlorid wahrgenommen werden kann. Aber wenn das Chlorid in der Atmosphäre von Chlorgas von einer Stelle zur andern getrieben wurde, so hinterlies es nicht, wie diess bei dem Pelopchlorid so häufig der Fall ist, nicht flüchtige Säure.

Was aber die völlige Uebereinstimmung des aus dem Yttrotantal dargestellten Chlorids mit dem Tantalchloride bewies, war nicht nur die Gleichheit beider in den chemischen Reactionen, sondern auch die Uebereinstimmung der aus den Chloriden dargestellten Säuren hinsichtlich des specifischen Gewichts. Dasselbe ist bei der Tantalsäure beträchtlich höher als bei der Pelopsäure, welche wiederum ein höheres specifisches Gewicht als die Niobsäure hat. Ich werde indessen erst in einer späteren Abhandlung hierauf zurückkommen, bemerke indessen hier nur, das ich das spec. Gewicht der Tantalsäure aus dem Yttrotantal mit grofser Genauigkeit deshalb bestimmte, weil Hermann dasselbe äusserst niedrig, 4,05, gefunden hat 1).

Auch das Verhalten der Säure aus dem Yttrotantal vor dem Löthrohr zeigt deutlich, dass sie Tantalsäure und nicht Pelopsäure sey. Sie gab mit Phosphorsalz in der innern Flamme auf Kohle kein braunes, und nach dem Zusatze von Eisenvitriol kein blutrothes Glas.

Der Yttrotantal von Ytterby ist von dem Hauptmanue 1) Journ. für practische Chemie, Bd. 38, S. 101. Hrn. von Peretz in meinem Laboratorium analysirt worden. Das Resultat der Analyse stimmt im Ganzen mit dem überein, das Berzelius schon vor länger als dreifsig Jahren erhalten hatte.

Berzelius hat mehrere Varietäten des Minerals untersucht, einen schwarzen, gelben und dunkeln Yttrotantal; die Resultate zeigen so bedeutende Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, dass man wohl berechtigt ist, anzunehmen, dass dieses nicht krystallisirt vorkommende Mineral in verschiedenen Stücken verschieden zusammengesetzt seyn müsse.

Berzelius fand das spec. Gewicht des schwarzen Yttrotantals 5,395, Eckeberg das des gelben 5,882. — Nach Hrn. von Peretz hatte der von ihm untersuchte Yttrotantal, welcher zu dem schwarzen gehörte, das spec. Gewicht 5,67.

Durch das Glühen, wobei keine Feuererscheinung stattfindet, erleidet der Yttrotantal eine nicht unbeträchtliche
Gewichtsverminderung. Berzelius erhielt beim Glühen
des schwarzen Yttrotantals 5,74 Proc., beim Glühen des
gelben 4,855 Proc., beim Glühen des dunkeln theils 2,72,
theils 6.06 Proc. Verlust.

Hr. von Peretz fand beim Glühen verschiedener Stükken des Yttrotantals aus verschiedenen Stufen entnommen, 5,54; 4,86 und 3,9 Proc. Gewichtsverlust. Die schwarze Farbe des Minerals hatte sich dadurch in eine gelblichbraune verwandelt.

Das spec. Gewicht des geglühten Yttrotantals faud Hr. von Peretz bedeutend höher, als das des ungeglühten; es ist nach ihm 6,40.

Bei der Untersuchung schmolz Hr. von Peretz das geglühte Mineral mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Die mit Wasser behandelte geschmolzene Masse hinterließ Tantalsäure, welche durch Schwefelammonium und darauf durch Chlorwasserstoffsäure von Wolframsäure und Eisenoxyd gereinigt wurde. Die von der Tantalsäure abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoff eine sehr geringe Fällung von Schwefelkupfer. Nachdem in ihr das Eisen wiederum höher oxydirt, wurde sie mit Ammoniak gefällt, und aus der getrennten Flüssigkeit Kalkerde und Talkerde ausgeschieden. Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Auflösung mit kohlensaurer Baryterde in der Kälte übersättigt. Die Fällung bestand aus Eisenoxyd und Uranoxyd, welche mit Vorsicht durch kohlensaures Ammoniak getrennt wurden. Die Yttererde wurde aus der getrennten Flüssigkeit abgeschieden.

Das Resultat der Analyse des geglühten Minerals war:

Tantalsäure	58,65
Wolframsäure	0,60
Kalkerde	7,55
Magnesia	1,40
Uranoxydul	3,94
Eisenoxydul	6,29
Yttererde	21,25
Kupferoxyd	0,40
	100,08.

Es kommt bei Ytterby ein Orthit vor, der eine so ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem Yttrotantal hat, dass beide fast gar nicht im Aeussern zu unterscheiden sind. Ich erhielt diesen Orthit von einem meiner Freunde aus Schweden statt Yttrotantal. Erst, nachdem derselbe durch saures schwefelsaures Kali zerlegt und statt Tantalsäure Kieselsäure erhalten wurde, bemerkte ich den Irrthum.

## IX. Physikalische Beobachtungen über die hauptsächlichsten Geisir Islands;

con Prof. R. Bunsen in Marburg.

(Aus einem in Form eines Schreibens an J. J. Berzelius erschienenen Bericht von seiner im Sommer 1846 unternommenen wissenschaftlichen Reise durch Island.)

Eine der wunderbarsten Formen der Fumarolenwirkungen stellt sich in den Geisirn dar, die zu den merkwürdigsten Erscheinungen Islands gehören. Die erheblichste dieser Quellen ist der große Geisir am Fuße des Bjarnarfell, der durch die Pracht und Größe seiner Eruptionen von jeher mit Recht die Bewunderung der Reisenden erregt hat. Ein mehr als zehntägiger Aufenthalt bei dieser Quelle gab mir Gelegenheit den Mechanismus derselben zum Gegenstande einer sorgfältigen Untersuchung zu machen. Ich bin dabei zu der Ueberzeugung gelangt, daß die bisher allgemein angenommene Geisirhypothese der Erfahrung durchaus widerspricht.

Der Geisirbezirk liegt am Rande der großen Gletscherwüste, welche das Hochplateau der Insel bildet, fast genau S. W. von der höchsten Spitze des Hekla, und ist von dieser in gefader Linie nur ungefähr fünf geographische Meilen entfernt. Die Höhe der Quellen über Reykjavik (Wohnung des Justizraths Thorsteinsson) beträgt nach zwei an verschiedenen Tagen angestellten barometrischen Messungen 112",8 und 107",2. Ihre Richtung ist ungefähr N. 17° O., und entspricht daher der herrschenden vulkanischen Hebungslinie. Das älteste Gebilde, welches die gesammte Umgegend zusammensetzt, ist ein Palagonittuff, der durch Trappeinpressungen gehoben, und von einem am nordwestlichen Rande der Quellen sich entlangziehenden Klingsteinrücken durchbrochen ist. Nur wenige Koch - und Dampfquellen dringen aus dem Klingstein selbst, und zwar noch in einer Höhe von ungefähr 55" über dem Niveau des gro-

sen Geisirs hervor. Der eigentliche Heerd der Quellenthätigkeit dagegen findet sich gegenwärtig im Tuff am Fuse ienes Klingsteinrückens. Beide Gebirgsarten, Klingstein sowohl als Tuff, haben, so weit sie im Bereiche des Quellenbezirks liegen, jene Zersetzung erlitten, welche ich oben erwähnte. Unter dem Einflusse des erhitzten Wassers, welches den Boden nach allen Seiten durchdringt, sind sie namlich von einem Theile ihrer Kieselerde und Alkalien befreit, und dadurch in mächtige Thonablagerungen verwandelt, welche die Basis der Geisirquellen bilden, und da. wo Schwefelwasserstoff in größerer Menge hinzutritt, zu Erscheinungen Veranlassung geben, wie man sie bei den Schlammvulkanen von Krisuvig und Reykjahlid beobachtet. Auf diesen Thonbildungen ruht die Decke der Kieselincrustation, welche aus der Zersetzung der mit dem Wasser zu Tage geförderten löslichen Silicate hervorgegangen ist.

Leicht erkennt man in diesen Sinterabsätzen das Baumaterial, dessen sich die Natur bedient, um die schönen, wie durch Kunst geschaffenen Geisirapparate aufzuführen. Jede auf ebenem Boden aus tiefen Klüften von höherer Temperatur hervordringende Kochquelle enthält in den incrustirenden Eigenschaften ihres Wassers alle Bedingungen vereinigt, um sich im Laufe der Jahrhunderte entweder zu einer natürlichen Springquelle oder zu einem Geisir umzubilden. Wo das incrustirende Wasser sich über die Umgebungen solcher Quellen ergiesst, wird der Boden fortwährend durch Kieselablagerungen erhöht, und, da der Verdunstungsprocess in weiteren Entfernungen durch allmälige Abkühlung des Wassers verlangsamt wird, ein kraterartiger Konus erzeugt, dessen oft bewundernswürdige Regelmässigeit aus den durch den Kieselabsatz selbst bedingten Veränderungen des Wasserabflusses erklärlich ist.

Der im Centrum eines solchen Konus befindliche Quellenschacht, dessen Wandungen durch das stets von unten erneuerte, der Verdunstung mithin unzugänglichere Wasser vor einem weiteren Kieselansatz geschützt bleibt, baut sich zu einer oft nicht minder regelmäsig geformten Röhre

auf, an deren oberer Mündung sich nicht selten durch das Zusammentreffen leicht nachweisbarer Umstände ein flaches Becken bildet.

Ist eine solche Röhre, je nachdem es das ursprüngliche Verhalten der Quelle mit sich brachte, verhältnissmässig eng, und wird sie von einer nicht zu langsam hervordringenden. durch vulkanische Bodenwärme von unten sehr stark erhitzten Wassersäule erfüllt, so muß eine continuirliche Springquelle entstehen, wie man deren an vielen Orten in Island Denn man begreift leicht, dass eine Ouelle. welche ursprünglich an ihrer Mündung keine höhere als die dem Atmosphärendruck entsprechende Temperatur besitzen konnte, sehr wohl, nachdem sie sich durch allmälige Incrustation mit einem Röhrenaufsatz versehen, unter dem Drucke der in dieser Röhre ruhenden Flüssigkeit nun am Boden derselben eine über 100° C. steigende Temperatur erreichen kann. Die am Boden des natürlichen Quellenschachts über 100° erhitzte aufsteigende, stets von unten her erneuerte Wassermasse einer solchen Quelle muss, sobald sie die Mündung der Röhre durchströmt, eine dem verminderten Drucke entsprechende Temperaturerniedrigung bis auf 100° C. erleiden, wobei der ganze Wärmeüberschus über 400° zur Dampfbildung verwandt wird. Das Wasser dringt dann durch die Expansivkraft dieser entwickelten Dämpfe gehoben mit demselben zu einem weißen Schaum vermischt in einem continuirlichen Strahle unter Brausen und Zischen aus der Ouellenmündung hervor. Ist dagegen die durch den Incrustationsprocess gebildete Geisirröhre hinlänglich weit, um von der Oberfläche aus eine erhebliche Abkühlung des Wassers zu gestatten, und tritt der weit über 100° erbitzte Quellenstrang nur langsam in den Boden der weiten Röhre ein, so finden sich in diesen einfachen Umständen alle Erfordernisse vereinigt, um die Quelle zu einem Geisir zu machen, der periodisch durch plötzlich entwickelte Dampskraft zum Ausbruch kommt, und unmittelbar darauf wieder zu einer längeren Ruhe zurückkehrt. Der große Geisir erscheint als die bedeutendste unter diesen Quellen, welche man als gleichsam natürliche Collectoren der Dampfkraft betrachten kann. Seine Röhre ist, wie eine genaue Aufnahme ergab, cylindrisch mit geneigtem Boden.

Unmittelbar nach erfolgter Eruption steigt das 1 bis 2 tief in der Röhre stehende Wasser allmälig während einiger Stunden bis an den Rand des Beckens, wo es ruhig in der Gestalt einer kleinen Cascade über den Konus abfließt.

Es läst sich zunächst leicht durch Versuche nachweisen, dass die die Röhre ersüllende Flüssigkeitssäule fortwährend von unten durch eindringendes Wasser von hoher Temperatur erhitzt wird, während es von oben an dem großen Wasserspiegel des Beckens eine stete Abkühlung erleidet. Diese letztere vermittelt sich in der Röhre selbst durch einen im oberen Theile derselben auf- und absteigenden Strom, der im Centrum der Röhre als erhitzte Wassersäule empordringt, sich an der Obersläche des Beckens gegen den Rand desselben hin verbreitet, und nach der Abkühlung am Boden des Bassins in die Röhre zurücksliesst. Um diesen Strom nachzuweisen, reicht es hin, in den Mittelpunkt des Geisirbeckens einige Papierblättchen zu werfen, die sogleich auf der Obersläche an den Rand getrieben und von da wieder am Boden der Röhre zugesührt werden.

Die Temperaturveränderungen, welche die jenem abkühlenden und erhitzenden Einflusse unterworfene Wassersäule in ihren verschiedenen Schichten während eines Intervalls zweier Eruptionen erleidet, haben den Gegenstand einer Reihe thermometrographischer Messungen ausgemacht, die Hr. Des Cloizeaux und ich am Geisir gemeinschaftlich ausgeführt haben. Das nachstehende Schema enthält einen Theil der von uns erhaltenen Resultate in übersichtlicher Zusammenstellung:

6. Juli 8 <sup>h</sup> 20' p. m.		7. Juli 2h 55' p. m.		7. Juli 7 <sup>h</sup> 58' p. m.	
Höhe üb. d. Boden.	Tempe- ratur.	Höhe üb. d. Boden.	Tempe- ratur.	Höhe üb. d. Boden.	Tempe- ratur.
0	123°,6 C.	. 0	127°,5 C.	0	126°,5 C.
. 4m,8	122 ,7	5 <b>m</b>	123 ,0	_	_
9,6	113 ,0	9	120 ,4	9 ,85	121 ,8
14 ,4	85 ,8	14 ,75	106 ,4	14 ,75	110,0
19 ,2	<b>82 ,6</b>	19 ,55	85 ,2	19 ,55	84 ,7

Es ergiebt sich daraus:

- 1) dass die Temperatur der Geisircolonne, wie schon Lottin und Robert beobachteten, von unten nach oben abnimmt;
- 2) dass, kleine Störungen abgerechnet, die Temperatur an allen Punkten der Säule mit der nach der letzten Eruption verflossenen Zeit in stetem Steigen begriffen ist;
- dass dieselbe an keinem Punkte selbst bis einige Minuten vor der großen Eruption in der ruhenden Wassersäule den Kochpunkt erreicht, der dem Atmosphärenund Wasserdruck am Orte der Beobachtung entspricht;
- 4) dass die Temperatur in der mittleren Höhe des Geisirrohrs dem daselbst der drückenden Wassersäule entsprechenden Kochpunkte am nächsten liegt, und um so näher rückt, je mehr der Zeitpunkt einer großen Eruption herannaht.

Fasst man zunächst die Periode in's Auge, welche der Eruption unmittelbar vorangeht, so ergiebt sich, dass nur ein sehr geringer Anstoss nöthig ist, um einen großen Theil der Wassersäule plötzlich zum Kochen, und, wie sich sogleich ergeben wird, in Eruption zu versetzen. Jede Ursache nämlich, welche diese Wassercolonne nur um einige Meter emporhebt, muß diese Wirkung zur Folge haben. Denkt man sich z. B. eine solche Hebung um 2<sup>m</sup>, so wird die über einem Punkte a drückende Flüssigkeitssäule um eine Höhe ab verkürzt. Die Temperatur a der nun unter einem um ab geringeren Druck besindlichen Wasserschicht liegt jetzt um ungefähr 1° über dem entsprechenden Kochpunkt des Wassers. Dieser Ueberschus von 1° wird daher sogleich zur Dampsbildung verwendet, und erzeugt im

vorliegenden Fall, wie eine leichte Rechnung zeigt, aus einer 1<sup>m</sup> hohen Wasserschicht eine ungefähr gleich hohe Dampfschicht, um deren Höhe die sämmtlichen Druckkräfte abermals verringert werden. Durch diese Druckverminderung wird ein neuer, namentlich auch tiefer liegender Theil der Wassersäule über den Kochpunkt versetzt; es erfolgt eine neue Dampfbildung, die abermals eine Verkürzung der drükkenden Flüssigkeitsschichten zur Folge hat, und so in ähnlicher Weise fort, bis das Kochen von der Mitte des Geisirrohrs bis nahe an den Boden desselben fortgeschritten ist, vorausgesetzt dass nicht andere Umstände diesem Spiele schon früher ein Ziel setzen.

1st es aus diesen Beobachtungen einleuchtend, dass die Wassersäule im Geisirrohr vom Mittelpunkte aus auf eine gewisse Erstreckung hin plötzlich in's Kochen gerathend, durch den dabei gebildeten Dampf gehoben, successiv unter den Druck einer Atmosphäre gelangt, so lässt sich andererseits durch eine einfache Rechnung nachweisen, dass die bei diesem plötzlich eintretenden Verdampfungsprocess entwickelte mechanische Kraft mehr als hinreichend erscheint. um die ungeheuere Wassermasse des Geisirs bis zu der erstaunenswerthen Höhe emporzuschleudern, welche diesen schönen Eruptionsphänomenen einen so großartigen Cha-Es lässt sich nämlich die Größe dieser rakter verleibt. Kraft leicht ermessen, wenn man aus den oben mitgetheilten Versuchen mit Hülfe der latenten Wärme und des specifischen Gewichts des Wasserdampfs die Dampfmenge berechnet, welche beim Aufsteigen eines Abschnitts der Wassersäule bis zur Mündung des Geisirrohrs in Freiheit tritt. Aus einer solchen Berechnung ergiebt sich z. B. mit Hülfe der leicht verständlichen Formel  $H=h\left(\frac{t-100}{t}\right)\frac{1,366}{s}$ , worin die Höhe der von ihrer mittleren Temperatur t auf 100° C. durch Verdampfung abgekühlten Wassersäule, w die latente Wärme des Wasserdampfs, und s das specifische Gewicht

desselben bedeutet, — dass in der, einer Eruption unmittelbar vorangehenden Zeit eine nur 12<sup>n</sup> lange Wassersäule.

welche sich in einer Höhe von 5m über dem Boden der Röhre bis zu 17<sup>m</sup> über demselben erstreckt, eine 636<sup>m</sup>,8 hohe Dampfsäule (zu 100° und einem Atmosphärendruck angenommen) vom Querschnitt des Geisirrohrs erzeugt, die sich als continuirlich wirkende Triebkraft aus der emporgepressten Wassermasse entwickelt hat, wenn deren unterer Theil an die Geisirmündung gelangt ist. Die ganze Geisircolonne von dem Punkte an gerechnet, wo ihre Temperatur 100° C. beträgt, bis zum Boden würde nach einer ähnlichen Rechnung eine solche Dampfsäule von 1041m Höhe erzeugen. Dass diese ungeheuere Kraft sich nicht in einem einzigen Eruptionsstrahl erschöpfen kann, ist leicht begreiflich, denn die in der Luft abgekühlten Wasserstrahlen des Ausbruchs stürzen fortwährend in das Geisirrohr zurück, und unterbrechen die Kraft der empordringenden Dampfsäule auf Augenblicke dadurch, dass der Dampf in dem abgekühlten zurückstürzenden Wasser so lange condensirt wird, bis die Temperatur des letzteren wieder auf den Kochpunkt gestiegen ist, und es dadurch von Neuem die Fähigkeit erlangt, emporgeschleudert zu werden. Dass die Discontinuität der gleichsam in successiven Schüssen aus dem Rohr hervorbrechenden Wassergarben in der That diesem Umstande beizumessen ist, davon kann man sich leicht durch die Wahrnehmung überzeugen, dass zwischen den einzelnen emporsteigenden Strahlen das Wasser aus dem Bassin in die Röhre zurückströmt, und selbst auf Augenblicke mit Gewalt von derselben eingesogen wird. Diese Erscheinung erklärt zugleich die oft auf einen Zeitraum von mehr als 4 Minuten verlängerte Dauer der großen Eruptionen.

Es bleibt nur noch zu erklären übrig, durch welche Ursache die Wassercolonne jene Hebung erleidet, die den ersten Anstofs zur Eruption giebt. Ein großer Theil der Isländischen Thermen zeigt die leicht erklärliche Eigenthümlichkeit, dass sich periodisch an gewissen Stellen in dem Wasser des Quellenbassins eine Anzahl großer Dampfblasen bildet, die bei dem Aufsteigen in eine obere kältere Schicht plötzlich wieder condensirt werden. Es entsteht da-

durch stets eine kleine Detonation, die von einer halbkugelförmigen Hebung und gleich darauf wieder erfolgenden Senkung der Wasseroberfläche begleitet ist. Auch der große Geisir ist durch eine periodische Folge solcher Dampfdetonationen charakterisirt, die erst 4 bis 5 Stunden nach einer großen Eruption ihren Anfang nehmen, und sich dann in Zwischenzeiten von 1 bis 2 Stunden bis zum nächsten Ausbruch, dem sie stets in rascher Folge und großer Heftigkeit unmittelbar vorangehen, wiederholen. Die Erklärung der Periodicität dieser Detonationen bietet keine Schwierigkeiten dar. Sie ist leicht aus dem Umstande erklärlich. dass wenn in den Zuführungskanälen des Geisirrohrs eine Wasserschicht unter dem andauernden Einflusse der vulkanischen Bodenwärme in's Kochen geräth, und der gebildete Dampf bei dem Aufsteigen in die höheren kälteren Wassermassen wieder condensirt wird, die Temperatur dieser kochenden Schicht durch die in ihr stattgehabte Dampfbildung so weit erniedrigt wird, dass sie nach der Condensation der im Wasser aufsteigenden Dämpfe wieder dem ursprünglichen höheren Drucke ausgesetzt, eine längere Zeit nöthig hat, um von Neuem bis zum Siedpunkt erhitzt zu werden. Die durch diesen Umstand bewirkte periodische Hebung der Wassersäule im Geisir pflegt, der durchschnittlichen Wassermasse nach zu urtheilen, welche dabei aus der Mündung der Röhre in Gestalt eines konischen Wasserberges hervordringt, selten mehr als 1 bis 2 Meter zu betragen.

Eine solche Hebung ist aber nicht eher im Stande irgend eine Wasserschicht in eine Höhe zu versetzen, wo
sie in Folge der daselbst stattfindenden Druckverminderung in's Kochen gerathen könnte, bis die Wassermasse
durch allmälige Erhitzung die etwas höhere Temperatur
angenommen hat, welche einige Minuten vor der wirklich eintretenden Eruption in der That beobachtet wurde.
Alle übrigen dieser Periode vorangehenden Hebungen dagegen werden nur im Stande seyn, die unteren erhitzten
Wassermassen durch Stoss in den oberen Theil der Gei-

sirröhre theilweise emporzutreiben, wo diese Massen unter dem verminderten Drucke in's Kochen gerathen, und die kleinen, mit geringen Eruptionen verbundenen Aufkochungen bewirken, die man zwischen den größeren Ausbrüchen beobachtet. Diese kleinen Eruptionen sind daher gleichsam mißlungene Anfänge der großen, die sich von dem Ausgangspunkte der Dampfbildung, wegen der noch zu niedrigen Temperatur der Wassersäule, nur auf kurze Erstreckungen hin fortpflanzen können.

Hält man die eben entwickelte, auf sorgfältige Beobachtungen gestützte Theorie mit der alten Geisirhypothese zusammen, so begreift man um so weniger, wie sich die letztere so lange hat in der Wissenschaft erhalten können, als sich die Widersprüche nicht verkennen lassen, in denen sie mit Thatsachen steht, die man bei jeder Eruption zu beobachten Gelegenheit hat. Die jener Hypothese entsprechende Vorstellung von unterirdischen Dampfkesseln, welche abwechselnd bald mit Dampf, bald mit Wasser erfüllt seyn sollen, ist nämlich ganz unverträglich mit der einfachen Beobachtung, dass die bei den Eruptionen über den Rand des Bassins geschleuderten Wassermassen vollkommen der unmittelbar darauf eintretenden Niveauerniedrigung des Wassers entsprechen, und daher das von jener Hypothese nothwendig geforderte Zurücktreten des Wassers in den supponirten unterirdischen Dampskessel in der Wirklichkeit gar nicht stattfindet. Es könnte daher überflüssig erscheinen noch einer anderen Beobachtung zu erwähnen, welche die völlige Unhaltbarkeit der bisherigen Ansicht darthut, wenn nicht daraus zugleich, ganz in Uebereinstimmung mit der eben entwickelten Theorie, gefolgert werden könnte, dass der untere Theil des Geisirs oft gar nicht an der stürmischen Bewegung Theil nimmt, welche sich während der großen Eruption im oberen Theile desselben kund giebt. Es ist mir nämlich geglückt, während eines Ausbruchs, der eine Höhe von 43,3 Meter erreichte, einen Thermometrographen unversehrt am Boden der Geisirröhre zu erhalten, und daran ehen so wie dicht vor dem Ausbruch eine um

mehr als 9° C. niedrigere Temperatur zu beobachten, als dem Kochpunkte an dieser Stelle entsprechen würde — eine Beobachtung, die eine Ungereimtheit in sich schließt, wenn man im Sinne der alten Hypothese annehmen wollte, dass das an einer tieferen Stelle kochende Wasser, von unten in das Geisirrohr gepresst, die Eruption bewirke.

Der Strokkr, nächst dem Geisir die größte Eruptionsquelle in Island, liegt bekanntlich nur einige 100 Schritte von diesem entfernt. Der Bau desselben bietet Eigenthümlichkeiten dar, die auf seinen Mechanismus von besonderem Einfluss sind. Aus den von Hrn. Des Cloizeaux und mir angestellten Sondirungen hat sich ergeben, dass das Rohr nur 13m,55 tief ist, und nicht wie bei dem Geisir cylindrisch, sondern in der Art trichterförmig, dass sein Durchmesser an der Mündung 2n,4, in einer Tiefe von 8n,3 aber nur noch 0°,26 beträgt. Das Wasser, dessen Niveau 3° bis 4m.5 unter der Mündung steht, hat keinen Abfluss, und wird nur durch die Eruptionen entleert. Da die gesammte. einer Sondirung zugängliche Wassersäule fortwährend in heftigem Sieden begriffen ist, so müssen die verschiedenen Temperaturen derselben constant bleiben, und dem in den einzelnen Schichten stattfindenden Drucke entsprechen. Bei den nachstehenden Messungen, welche Hr. Des Cloizeaux und ich unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln angestellt haben, ist daher auch auf die Zeit nicht Rücksicht genommen, welche seit der letzten Eruption verflossen war.

Temperatur.	<b>VV</b> asserdruck
115°,0 C.	Eruption
113 ,9	15 <sup>m</sup> ,6
114 ,2	15 ,1
113 ,7	15 ,6
109 ,3	13 ,6
99 ,0	10 ,2
	115°,0 C. 113 ,9 114 ,2 113 ,7 109 ,3

Aus diesen Versuchen ergiebt sich zunächst:

1) dass in dem oberen weiten Theile des Strokkrrohrs der Siedpunkt der Wasserschichten, ganz wie es die Theo-

- rie fordert, dem auf denselben lastenden Drucke entspricht;
- das in dem unteren engeren Theile des Rohrs die Temperatur vom Boden bis zu 4<sup>m</sup>,6 Höhe mit kleinen Veränderungen sich gleich bleibt;
- 3) dass die dort auf eine Erstreckung von 4<sup>n</sup>,6 sich gleichbleibende, im Mittel ungefähr 114<sup>o</sup> C. betragende Temperatur dem Siedpunkte einer unter einem Druck von 16<sup>n</sup>,5 Wasserhöhe besindlichen Wassermasse entspricht;
- 4) dass wenn man sich, wie es bei der vorstehenden Zahlenreihe geschehen ist, den unteren engen Kanal bis zu 4<sup>m</sup>,65 mit zuströmendem Dampf erfüllt denkt, der auf diesem Dampf lastende Wasserdruck in der That nahe an 16<sup>m</sup>,5 (ungefähr 15<sup>m</sup>,5) beträgt;
- 5) dass während einer Eruption von 48<sup>m</sup>,7 Höhe die Temperatur am Boden des engen Kanals bis auf 115° C. stieg.

Man kann daher nicht daran zweifeln, dass der untere enge Theil des Strokkrtrichters von einem empordringenden Dampfstrahl erfüllt ist, der die in verschiedenen Höhen sich gleichbleibende Temperatur an dieser Stelle bedingt, während das im oberen Trichter von diesem Dampfstrahle getragene Wasser durch denselben fortwährend im Kochen erhalten wird. Die Kraft aber, welche die periodischen großen Eruptionen bedingt, muss in größeren, für directe Versuche unzugänglichen Tiefen ihren Sitz haben. Es lässt sich diess schon aus dem Umstande folgern, dass, wenn man den Dampfkanal durch Erde, Steine und Rasen verstopft, nach 20 bis 30 Minuten eine große Eruption erfolgt, welche die Verstopfung des Kanals fortschleudert, und nachdem sie zuerst das schlammige Wasser des Trichters ausgeworfen, krystallhelle Wasserstrahlen oft an 57 Meter hoch emportreibt. Dass diese demnach unterhalb des allein noch den Messungen zugänglichen Dampfkanals hervorbrechenden Eruptionen durch eine dem Geisirapparat ganz ähnliche Vorrichtung periodisch in Thätigkeit gesetzt werden können, leuchtet von selbst ein, wenn man erwägt, dass die Bedingungen der an dem oberen Theile dieses unterirdischen Apparates nöthigen Abkühlung des Wassers durch den dort stattfindenden Verdampfungsprocess selbst gegeben sind. Allein auf den Mechanismus eines solchen Apparates näher einzugehen, halte ich um so mehr für überflüssig, als eine solche Betrachtung auf Annahmen führen würde, die sich nicht — wie bei dem großen Geisir — durch directe Messungen beweisen lassen.

# X. Meteoreisen-Fall bei Braunau in Böhmen am 14. Juli d. J.

(Mittheilung von Hrn. Apotheker Beinert zu Charlottenbrunn in Schlesien.)

Am 14. Juli des Morgens um 33 Uhr, als der östliche Horizont in schöner reiner Morgenröthe erglühte und unbewölkt war, den westlichen dagegen tief unten eine dunkle Wolkenwand verhüllte, wurden die Bewohner der Stadt und Umgegend von Braunau in Böhmen durch zwei auf einander folgende heftige Explosionen von Kanonenschußstärke, und zwar in dem Zeitraum, der zum Abfeuern einer Doppelflinte nöthig ist, aus dem Schlafe geweckt und in Schrecken gesetzt. Es war durch das ganze Braunauer Ländchen, vom Hutberg aus bis Wünschelburg und Albendorf in der Grafschaft Glatz, also längs des Quadersandsteinzuges, der an der Heuscheuer endigt, ein heftiges, mehrere Minuten andauerndes Sausen und Brausen hörbar. Die Menschen eilten an die Fenster und in's Freie, so auch der wissenschaftlich gebildete K. K. Oberförster Hr. Pollack in Braunau, dem ich die folgenden Nachrichten zu verdanken habe. Derselbe erzählte mir, als ich ihn am 16. d. M. Nachmittags um 4 Uhr besuchte, wörtlich, wie folgt:

"Es bildete sich bei sonst ziemlich wolkenfreiem Himmel, an dem noch einige Sterne glänzten, über dem von Braunau aus nordöstlich gelegenen Dorfe Hauptmannsdorf eine kleine schwarze Wolke, die sich während ihres Hin-

•

und Hertreibens zu einem horizontalen, ungefähr klafterlangen Streifen geformt hatte. Diese Wolke sah man mit einem Male in feuriges Erglühen versetzt und nach allen Richtungen Blitze zucken, gleichzeitig zwei Feuerstreifen scheinbar aus ihr nach der Erde niederfahren, worauf die beschriebenen Kanonenschläge erfolgten. Gleich darauf sah man an dem Punkte der feurigen Wolke eine aschgraue Wolke von rosettenartigem Umris längere Zeit stehen, die, nach Nordost und Südwest sich theilend, in Streifen auslief und endlich verschwand, wobei deutlich wahrzunehmen war, in wie großer Bewegung sich die Luft in jenem Punkte befand. Auf Grund dieser Erscheinung machte Hr. Pollack sofort den sehr richtigen Schluss auf einen Meteorsteinfall, während die meisten anderen Menschen der Meinung waren, es müsse der Blitz an mehreren Orten eingeschlagen haben, «

Hierauf verbreitete sich auch alsbald die Nachricht, dass diess der Fall in Hauptmannsdorf sey, wo der Blitz in die Böschung eines Ackerraines, 100 Schritt vom Dorfe entfernt, eingeschlagen habe. Diese Nachricht fand man in sofern bestätigt, als auf diesem, 1200 Schritt nordöstlich von der Stadt Braunau entfernten, Punkte ein 3 Fuss tieses Loch in der Erde vorgefunden wurde, 1) worin sich eine glühende Masse befand, die um 10 Uhr des Vormittags, also sechs Stunden nach ihrem Fallen, noch so heiss war, dass keine menschliche Hand sie anzufassen vermochte, ohne sich zu Diese Meteormasse, deren Gewicht 42 Pfund verbrennen. 6 Loth österreichisches Gewicht beträgt, wurde an das K. K. Oberamt in Braunau abgeliefert, von dem aus sie an das K. K. Museum in Wien befördert werden wird. Die äusere Form dieser Masse beschreibt ein unregelmässiges verschobenes Viereck, dessen Flächen über und über mit Concavitäten bedeckt sind, deren Einfassung ziemlich deutlich

Der Mann aus Hauptmannsdorf, vor dessen Augen die Meteormasse niederfiel, heißt Joseph Tepper, und ist derselbe von der Oberamtsverwaltung in Braunau protocollarisch vernommen, und seine Aussagen actenmäßig niedergelegt worden.

sechseckige, mehr oder weniger in's Längliche gezogene, Zellen bilden. Die ganze Masse ist äußerlich eisengrau angelaufen und nur in den tieferen Punkten einige dieser Zellen mit einem gelbbraunen Ueberzuge, auf welchem kleine glimmerartig metallischglänzende Blättchen sitzen, bedeckt. Auf dem Bruche zeigt die Masse ein deutlich krystallinischblättriges Gefüge von einem Metallglanz, der zwischen Blei und Zink mitten inne zu stellen ist. Das specifische Gewicht dieses Meteoreisens beträgt =7,7142. Es besitzt eine Härte, der die besten Stahlmeisel weichen müssen, erglüht im Schmiedefeuer sehr rasch und läst sich unterm Hammer leicht strecken, auch mit der Stahlfeile bearbeiten, wobei es sich rasch und stark erhitzt.

Nächst dem Vorfall in Hauptmannsdorf verbreitete sich die Nachricht, der Blitz habe in das eine Viertelstunde von der Stadt gelegene Domicialhaus in dem sogenannten Ziegelschlage, welches von einem armen Familienvater, Namens Pohl bewohnt wird, ohne zu zünden, eingeschlagen. 1) In Folge dessen verfügte sich der Hr. Oberförster Pollack an Ort und Stelle, und fand in dem Schindeldache des Hauses ein kopfgroßes Loch, außerdem eine Latte. einen Sparren, den Lehmestrich, nebst dem darin liegenden Holzthrom diagonal durchgeschlagen und in der südöstlichen Bindewand der Kammer eine Zertrümmerung, worunter das Meteor mit vielem Fleis gesucht, jedoch erst am 15. d. M. von Hrn. Pollack gefunden und ebenfalls an die oben benannte Behörde abgeliefert wurde. Es besitzt dasselbe ein Gewicht von 30 Pfund 16 Loth, und ist bloss in der äußeren Form, die mit einer colossalen Austerschale einige Aehnlichkeit hat, von dem in Hauptmannsdorf niedergefallenen Stücke verschieden. Die sechseckigen Concavitäten sind bei diesem Stück weit deutlicher, tiefer und mit mehr röthlichbraunem Oxyd belegt. Das beim Durchschlagen des Estrichs eingeschmolzene unverbrannte Stroh giebt demselben, in der Ferne gesehen, einen Goldglanz.

<sup>1)</sup> Zeitungsnachrichten zusolge siel die Masse in das Schlaszimmer der Kinder, ohne diese indess zu beschädigen.

Zusatz des Herausgebers. - Das in vorstehenden Zeilen beschriebene Ereigniss verdient die Aufmerksamkeit in besonderem Grade, da die herabstürzende Masse nicht zur Klasse der eigentlichen Meteorsteine, sondern zu der viel seltneren der gediegenen Eisenmassen gehört, deren Niederfallen bisher nur erst ein einziges Mal, am 26. Mai 1751 zu Hradschina im Agramer Comitat, wirklich beobachtet worden ist. Dieser Merkwürdigkeit wegen wandte ich mich zur Erlangung sicherer Nachrichten an Hrn. Beinert, dessen Eifer um Auffindung der unerwarteten Ankömmlinge bereits die Zeitungen rühmlichst gedacht hatten. hat die Güte gehabt, dem obigen Berichte ein Paar Zeichnungen beizulegen, welche ich, da sie ein sehr anschauliches Bild von der Gestalt und äußeren Beschaffenheit der Masse gewähren, auf Taf. IV dieses Hefts in Steindruck habe wiedergeben lassen. Diese Zeichnungen sind von Hrn. Studiosus von Heyden aus Breslau angefertigt; sie stellen ihren Gegenstand natürlich im verjüngten Maassstab dar, No. 1 das zu Hauptmannsdorf gefallene Stück von 42 Pfund 6 Loth, und No. 2 das zu Ziegelschlag von 30 Pfund 16 Loth.

Hr. B. fügt brieflich noch hinzu, dass das eine Stück an das K. K. Museum zu Wien, und das andere an das Kloster zu Braunau abgeliefert werden würde, und dass er meinen Wunsch, um Einsendung einer zur Analyse hinlänglichen Menge, leider nicht erfüllen könne, da er selbst nur eine geringe Quantität erhalten habe. Eine kleine Probe davon ist indess nach Breslau gegangen, und sowohl dort durch Hrn. Duflos, als durch Hrn. Johl, Gehülsen des Hrn. Beinert zu Charlottenbrunn, der Nickelgehalt der Eisenmassen sicher dargethan. Eine andere Probe ist Hrn. Prof. Magnus zugegangen, und von diesem kürzlich in der K. Academie vorgezeigt worden.

# XI. Kohlenbildung auf nassem VVege; con R. Göppert.

(Aus einem vom Hrn. Verf. übersandten Berichte der sehlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, Sitzung vom 16. Juni 1847.)

Bereits im vorigen Jahre theilte ich der Gesellschaft einige Nachrichten mit über den mit glücklichem Erfolge gemachten Versuch, Kohle auf nassem Wege zu erzeugen, indem die zu diesem Versuche bestimmten Vegetabilien längere Zeit hindurch unter Zutritt der Luft in Wasser gelegt wurden, dessen Temperatur am Tage 80° R. und des Nachts etwa 50° bis 60° R. betrug. Auf diese Weise wurde von manchen Pslanzen schon nach einem Jahre, bei andern erst in zwei Jahren ein Product erzielt, welches in seiner äußeren Beschaffenheit von Braunkohle nicht mehr zu unterscheiden war, wiewohl ich eine der Beschaffenheit der Steinkohle ähnliche Bildung oder Kohle von schwarzer glänzender Beschaffenheit selbst nach 24 Jahre durch dieses Verfahren nicht erreichte. Dieses gelang erst durch einen Zusatz von einer sehr kleinen Quantität von schwefelsaurem Eisen, etwa gr Proc., indem ich von der Ueberzeugung ausging, dafs das in den Steinkohlen so häufige Schwefeleisen unstreitig aus den Pflanzen, welche zu ihrer Bildung beitrugen, stamme. Nun bin ich zwar weit davon entfernt, zu glauben, dass die Pflanzen der Vorwelt, ehe sie in die Schichten gehüllt wurden, oder in diesem letzteren Zustande selbst sich in einer Flüssigkeit von so hoher Temperatur befunden haben sollten, sondern meine nur, dass die von mir gewählte Verfahrungsart, welche ich auch den Chemikern für Analysen, namentlich zur Erreichung geognostischer und geologischer Zwecke, empfehle. dazu diene, den Kohlenbildungsprocess zu beschleunigen, und insbesondere die Zeit zu ersetzen, die wir bei unserem vergänglichen Daseyn in den Laboratorien nicht substituiren Neue, zu den früheren schon von mir seit mehr als zehn Jahren fortdauernd gelieferte, Beweise für die Bildung der Braun- oder Steinkohle auf nassem Wege gehen hieraus hervor, wie ich denn glaube, auf sehr ungezwungene Weise hieraus schließen zu dürfen, daß es zur einstigen Bildung unserer Kohlenlagen nicht eines so unendlich langen Zeitraumes bedurfte, als die Geologen gewöhnlich anzunehmen geneigt sind. Auch dient die obige Methode dazu, die Bildung der fossilen Harze recht anschaulich zu machen. Venetianischer, auf diese Weise mit Zweigen von Pinus larix oder dem Lerchenbaume digerirter Terpenthin hatte, unter gleichzeitig erfolgter Veränderung seines specifischen Geruches, nach einem Jahre schon fast die Fähigkeit verloren, sich in Weingeist aufzulösen, näherte sich also in dieser Beziehung dem Bernstein, der bekanntlich von Weingeist fast gar nicht aufgenommen wird. Man wird es wohl nicht ganz unwahrscheinlich finden, dass es gelingen dürfte, mehrere solche in das Pslanzenreich, nicht in das Mineralreich gehörende Harze, wie Retinasphalt, Bernstein u. dergl. einst künstlich darzustellen.

Bei Gelegenheit der Vorzeigung zweier, in einer in dem unteren Tertiärsande von der Hardt bei Kreuznach gefundenen Schwerspathkugeln enthaltenen Pinuszapfen, der ersten in diesem im Wasser absolut unlöslichem Mineral entdeckten vegetabilischen Reste, suchte der Verfasser aus der Beschaffenheit der Vegetation zu beweisen, das die Catastrophe, welche die Fossilisation mehrerer Braunkohlenlagen einleitete, sich im Frühjahr oder Frühsommer ereignet haben dürfte. Hr. Berghauptmann v. Dechen hatte die Güte, dieses interessante Fossil zur Untersuchung mitzutheilen.

# XII. Bemerkung zu dem Aufsatz: "Die Berechnung des specifischen Gewichts von Gemengen".

In diesen Annalen, 1847, Heft V, S. 129, findet sich eine Correction einiger von mir in einer Notiz (Wöhler und Liebig's Annalen, Februarheft 1847) mitgetheilten Dichtigkeitsbestimmungen. Ohne das Verdienst des anonymen Verfassers schmälern zu wollen, finde ich mich zu der Bemerkung veranlast, das ich dieselbe Berichtigung, und vielleicht in noch einfacherer Form (es ist die elementare Archimedes-Gleichung), fast unmittelbar nach Absendung jener Notiz, d. h. schon vor mehreren Monaten, an die hochgeachtete, mir befreundete Redaction jenes Journals gesandt, um den Flüchtigkeitsfehler wo möglich noch vor dem Druck erwähnter Notiz zu verbessern, und dass nur ein zufälliger Umstand bisher die Publication derselben verhindert haben kann. Zerstreutheit kann bei übereilter Redaction kleinerer Notizen den Physiker gerade bei der elementarsten Rech-

nung am leichtesten zum Uebersehen von Fehlern veranlassen, die er bei größeren Untersuchungsreihen und köherem Calcül, selbst jeder einfacheren Differentialgleichung sicher auf der Stelle wahrnimmt. Kein unbefangener Beurtheiler wird ihm deshalb die gröbste Unkenntniß des mathematischen ABC zumuthen. Ich hoffe, der geehrte Verfasser wird bei näherer Kenntniß meiner übrigen Untersuchungen, so geringfügig sie im Verhältniß zum Ganzen der Wissenschaft auch seyn mögen, die Ueberzeugung gewinnen, daß es weder für mich, noch für die übrigen Leser dieser Zeitschrift einer dogmatischen Demonstration bedurft hätte, der sich sein eigner feiner Tact schon a priori widersetzte (l. c. p. 129).

Dorpat, im Juli 1847. C. Schmidt, Dr.

# XIII. Merkwürdiger Blitzschlag.

Am 18. Juni d. J. Abends 9 bis 11 1/2 Uhr entlud sich ein sehr heftiges Gewitter, verbunden mit wolkenbruchähnlichen Regengüssen, über der Stadt Bernstadt und deren Umgegend. Ein Blitzstrahl traf, ohne zu zünden, den Kirchthurm des 3 Meilen entfernten Dorfes Sadewitz; ein anderer eine Weide bei dem 1 Meile entlegenen Dorfe Wab-Zwei kurz auf einander folgende Schläge trafen die Namslauer Vorstadt, auch ohne zu zünden, wovon der eine in dem mit dem Wohnhause verbundenen Stalle eines Fuhrmanns zwei Pferde tödtete, der andere, von einem merkwürdigen Phänomen begleitet, gleichfalls im Hofe eines Fubrmanns, unmittelbar am Brunnen in die Erde fuhr. nach dem Schlage brauste plötzlich das Wasser in dem ziemlich tiefen Brunnen auf, wallte und zischte wie beim Kochen, und überschwemmte heraufsteigend und übersließend den Hof, dabei einen hohen, empfindlichen Wärmegrad zeigend und Schwefelgeruch verbreitend. Der Blitz selbst hatte ein 1 Ellen tiefes und eben so viel im Durchmesser haltendes ganz rundes Loch gemacht, ohne dass man sah wohin die dasselbe ausfüllende Erde gekommen. dern Morgen war der Brunnen mit Schlamm angefüllt, das sonst klare und wohlschmeckende Wasser ganz versiegt, und das zurückgebliebene getrübt und von salpetrigem Geschmack.

# BAND LXXII.

I. Ueber die Abhängigkeit einiger Cohäsionserscheinungen flüssiger Körper von der Temperatur; von M. L. Frankenheim.

Die Beobachtungen, deren Resultate ich hier mittheilen will, beziehen sich bloss auf den Zustand der Ruhe, und gehören zu der von Laplace, Gauss und Poisson mathematisch betrachteten Klasse von Cohäsionserscheinungen. Man könnte sie die statischen nennen, im Gegensatze zu den dynamischen, bei denen der flüssige Körper unter dem Einflusse der Cohäsion durch enge Röhren oder an Platten fortgleitet. Aber zwischen diesen statischen und dynamischen Erscheinungen ist es noch nicht gelungen, wie bei der gewöhnlichen Mechanik oder der Elasticität der festen Körper, das die beiden verwandten Abtheilungen verbindende Gesetz zu finden; der Physiker ist daher genöthigt, sie vorläufig als von einander unabhängig zu behandeln.

Mit diesen beiden Abtheilungen sind die Cohäsionserscheinungen der flüssigen Körper noch lange nicht erschöpft. Es gehört dahin noch die Elasticität, die sich beim Schalle oder dem allseitigen Drucke zeigt, die Kraft, mit der die flüssigen Theile ihrer Trennung von einander oder anderen Körpern widerstehen, und die man an gut ausgekochten Röhren, beim Sieden und in unzähligen anderen Fällen wahrnimmt, und endlich auch das specifische Gewicht, das man ebenfalls als ein unmittelbares Product der Cohäsionskräfte ansehen muß.

Um nun die Klasse von Cohäsionserscheinungen, mit denen wir uns hier beschäftigen wollen, von den übrigen zu unterscheiden, die ganz anderen Gesetzen folgen, habe ich in meiner ersten Abhandlung darüber für die bloß aus der Wechselwirkung homogener Flüssigkeiten hervorgehenden statischen Erscheinungen die Bezeichnung Synaphie vorgeschlagen, und Prosaphie für die verwandten Erscheinungen, wo die Flüssigkeit einen heterogenen, d. h. nicht benetzten Körper berührt. Diese von mehreren Physikern angenommenen Ausdrücke werde ich auch hier beibehalten.

#### Geschichtliches.

Der Hauptinhalt der folgenden Arbeit ist der Einfluß der Temperatur auf die Synaphie. Was darin vor dem Jahre 1835 geschehen, habe ich in meiner Cohäsionslehre, S. 87, angeführt 1). Da es an zuverlässigen Beobachtungen fehlte, so gingen Laplace sowohl, als später Poisson von der nicht unwahrscheinlichen Hypothese aus, daß die Kraft der Synaphie für sich selbst von der Temperatur unabhängig sey. Aber jede Anziehung zwischen Körpern ist proportional dem Producte ihrer specifischen Gewichte, also bei homogenen Körpern dem Quadrate dessel-Bei höheren Temperaturen würde also die in Haarröhrchen gehobene Last in diesem Verhältnisse kleiner sevn. Aber diese Last selbst entspricht bei einer wärmeren und daher leichteren Flüssigkeit einer höheren Säule. Es bleibt also die Höhe der gehobenen Säule umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte. Ein Paar Versuche, die Gay-Lussac bei Wasser von 8°,5 und 11° C. anstellte. widersprechen dieser Ausicht nicht. Aber dieses Intervall von 2º ½ ist viel zu klein, um die Sache zu entscheiden.

<sup>1)</sup> Nicht in diesem VVerk, aber in meiner Abhandlung, Erdm. Journ, Bd. 23, S. 404, habe ich Laplace die Meinung zugeschrieben, dass die Höhe einer Flüssigkeit in der Haarröhre dem specisischen Gewichte umgekehrt proportional sey. Dieses war jedoch, wie Brunner in seiner Abhandlung verwandten Inhalts (Poggendorff's Ann., Bd. 70, S. 492) mit Recht bemerkt, ein Verschen. Ich erwähne bei dieser Gelegenbeit, dass der tressliche Montanari 1667, von dem Brunner S. 489 sagt, er sey von den neueren Physikern ganz unbeachtet geblieben, von mir ausführlich und nach Gebühr gewürdigt (Cohäsionslehre, S. 48), und, wie ich wohl sagen darf, einer anderthalbhundertjährigen Vergessenheit entrissen worden ist.

Der Einsluss der Temperatur auf den Stand der Flüssigkeit in Haarröhren ist zwar gleicher Art wie Laplace annahm, aber weit beträchtlicher, als auch das specisische Gewicht.

Dieses ging schon aus einigen a. a. O., S. 86, mitgetheilten Beobachtungen hervor. Der Unterschied von 0° und 16°,5 (nicht 6°,5, wie es durch einen im Druckfehler-Verzeichnisse corrigirten Fehler heißt) betrug am Wasser etwa 3'3 der Höhe in der Haarröhre, während der Unterschied im specifischen Gewichte nur etwa 70'00 beträgt. Dasselbe, und zwar quantitativ ziemlich richtige, Resultat gaben einige andere dort als beiläufig mitgetheilte Beobachtungen an Wasser und Weingeist, bei denen die Flüssigkeit im Gefäße stark erwärmt und die Röhre durch wiederholtes Eintauchen auf einer möglichst gleichen Temperatur erhalten wurde.

Aber geuaue Resultate können nur erlangt werden, wenn Röhre und Behälter in demselben Bade stehen. Zu diesem Behufe richtete ich den Apparat vor, den Hr. Dr. Sondhaufs in der gleich anzuführenden Abhandlung beschrieben und abgebildet hat. Er bestand in einer Heberröhre. der eine Arm weit, der andere eng, beide wohl calibrirt und senkrecht in das Bad getaucht, dessen Obersläche stets höher lag, als die Flüssigkeit in der engeren Röhre. Zwischen den Schenkeln stand ein Thermometer, auf beiden Seltsamerweise war die zu Versuchen mit Seiten andere. Haarröhrchen so bequeme Heberröhre noch niemals zu Messungen gebraucht worden, nicht einmal bei dem Quecksilber, dessen Oberstäche in der engen Röhre nur mit Mühe gefunden werden konnte; obgleich, wenn man die Correction scheute, der eine Arm so weit genommen werden konnte, dass sie zu vernachlässigen war.

Mit diesem Apparate beobachteten wir, Hr. Sondhaufs und ich, die Synaphie von Wasser und einigen Arten Weingeist von 0° bis beinahe zu ihren Siedpunkten. Und diese Versuche, nebst einigen, die er am Schwefel angestellt hat, sind von Hrn. Sondhaufs im Februar 1841 in seiner Inaugural-Abhandlung unter dem Titel: De ri quam calor habet in fluidorum capillaritatem, reducirt und beschrieben worden.

Im Verlaufe der Beobachtungen wurde der Apparat vervollkommnet, und ihm zuletzt die Gestalt gegeben, die ich im Folgenden genauer beschreiben werde. Mit diesem neuen Apparate habe ich unsere früheren Versuche an Wasser und Weingeist wiederholt, und auf Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure ausgedehnt, und alle diese von mir selbst, oder unter meiner Leitung angestellten Beobachtungen unter der Ueberschrift:

Ucher die Capillarität der flüssigen Körper bei verschiedenen Temperaturen; von Frankenheim und Sondhaufs, in Erdm. und March. Journ., 1841, Bd. 23, S. 401 bis 435,

bekannt gemacht. Einige Abweichungen zwischen den Resultaten dieser und der einige Wochen älteren Abhandlung rühren theils von den neuen, mit dem besseren Apparate angestellten Beobachtungen, theils von der etwas abweichenden Reduction her.

Diese Versuche betrafen jedoch, außer der reducirten Höhe in der Haarröhre, bloß noch das specifische Gewicht bei der Temperatur der Luft. Eine interessante Function der Synaphie setzt jedoch auch die Kenntniß des specifischen Gewichts bei jeder Temperatur voraus, und diese war bei mehreren der untersuchten Flüssigkeiten noch nicht erlangt. Sie mußte also noch gesucht werden.

Auch wünschte ich einige Untersuchungen an isomeren Körpern anzustellen, um den Einflus kennen zu lernen, den die Verschiedenheit der Mischungsgewichte bei gleicher elementarer Zusammensetzung auf die Synaphie haben mochte. Von solchen Körpern standen mir nur gereinigtes Citronöl, Terpentinöl, Rosmarinöl und Steinöl zu Gebote. Zu diesen fügte ich noch aus anderen Gründen Ameisensäure, Essigsäure und Chlorzink. Bei diesen Beobachtungen wurde ich von Hrn. Hildebrand unterstützt, der einen Theil derselben im März 1844 unter dem Titel:

De cohaesionis et ponderis specifici commutationibus, quae in nonnullis fluidis vi caloris efficiuntur,

zugleich mit dem von uns angewendeten Apparat beschrieben und den letztern abgebildet hat. Diese Arbeit ist zwar von mir an mehrere Freunde in Berlin u. a. O. vertheilt, aber sonst nicht weiter bekannt geworden, als es bei solchen Dissertationen der Fall zu seyn pflegt.

Viele andere Beobachtungen, theils über die Synaphie und das specifische Gewicht, theils über die Veränderungen in dem negativen Capillarstande des Quecksilbers sind zwar fast zur selben Zeit angestellt, aber noch gar nicht bekannt gemacht worden. Ich habe damit so lange gezögert, weil einige Versuche einer Wiederholung bedurften, und andere neu anzustellen waren, ehe man hoffen durfte den Zweck aller Beobachtungen, nämlich die Erkenntniss des Gesetzes der Erscheinungen zu erlangen. Ich muß dieses jetzt Andern überlassen.

Außer diesen von mir oder unter meinen Augen angestellten Untersuchungen ist bis auf die neueste Zeit keine Arbeit über die Synaphie und Prosaphie bekannt geworden, welche über die unsrigen hinausginge.

Buys-Ballot's, De Synaphia et Prosaphia, Utrecht 1844, habe ich mir zu meinem Bedauern nicht verschaffen können. Erst nach Vollendung dieser Abhandlung erhielt ich durch die Güte des Herausgebers der Annalen einen Abzug des Aufsatzes (Poggend. Annalen, Bd. 71, S. 177): Ueber den Einflus der Temperatur auf die Synaphie, der einen Auszug aus seiner Dissertation und Beobachtungen über die Synaphie des Wassers und der Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und Natron enthält. dazu der Adhäsionsplatten bedient, die vielleicht bei gewöhnlicher Temperatur denselben Grad von Sicherheit haben wie die Röhren; geben sie in der Regel etwas zu kleine Werthe, so geben diese, wenn sie elliptisch sind, einen im Verhältnisse zum Querschnitte zu großen. Aber für höhere Temperaturen halte ich sie nicht geeignet, und die ohnediess nur mit Mühe und durch stetes Rühren auf

kurze Zeit genügend constant zu erhaltende Temperatur macht es, wie ich glaube, unmöglich, die Ruhe zu erlangen, welche die Adhäsionsplatte verlangt. Ich hatte mich anfangs ebenfalls der Adhäsionsplatten zu meinen Versuchen bedient, und zwar genau mit demselben Handgriff, der drei Stellschräubchen, die Buys-Ballot beschreibt, aber das Verfahren wieder aufgegeben.

Buys-Ballot hat, als er seine Dissertation 1844 schrieb, meine und Sondhauss's Arbeit in Erdm. Journ., 1841, nicht gekannt, was bei einem Ausländer leicht zu erklären ist, und daher meinen nur beiläusigen Beobachtungen in der Cohäsionslehre eine Ausmerksamkeit zugewendet, die ich dankbar anerkenne, aber doch lieber in Beziehung auf die genauere Untersuchung in Erdm. Journal gesehen hätte. Aus einige seiner theoretischen Bemerkungen werde ich noch zurückkommen.

Artur (Traité elémentaire de la capillarité, 286, pp. 8. 1842) bestreitet die Theorie von Laplace und Poisson. und giebt an ihrer Stelle eine andere, welche mir. wie ich gestehen muß, unverständlich war. Seine Versuche, so weit sie sich auf unsere Aufgabe beziehen, sind sehr roh. Er stellte seine Röhren in die erhitzte Flüssigkeit, und fand zwar, wie ich selbst i. J. 1834, eine beträchtliche Abnahme in der Höhe der Säule, konnte aber natürlich ihre Größe nicht genau bestimmen. Seine Correctionsweise ist ganz willkürlich, indem er dabei den Radius der Röhren um eine gewisse Größe vermindert, welche einer, nach seiner Meinung, fest mit der inneren Wand verbundenen Flüssigkeitsschicht entspricht. Scine ganz unkritische Arbeit würde auch, wenn sie nicht viel jünger als die unsrigen wäre, keine Berücksichtigung verdienen.

Die neueste der hierher gehörigen Arbeiten ist C. Brunner's Untersuchung über die Cohäsion der Flüssigkeiten, Poggend. Annal., 1847, Bd. 70, S. 481. Sie enthält eine Reihe von Beobachtungen an Wasser, Aether und Olivenöl, die in dem Laboratorium von Magnus angestellt sind. Sein Apparat war von dem meinigen verschieden. Eine

enge Röhre tauchte in die Flüssigkeit eines weiten, von einem Oelbade umgebenen Gefässes. In diesem wurde die Höhe der Flüssigkeit durch einen Metallstift, in der Röhre durch unmittelbares Ablesen, beides vermittelst eines genauen perpendiculären Maasstabes mit Mikroskop bestimmt. Er bedauert, die Abhandlung von Sondhaufs von 1841 erst nach der Vollendung seiner Arbeit kennen gelernt zu haben. Die Abhandlung von Hildebrand, die der seinigen ebenfalls über zwei Jahre voranging, ist ihm ganz unbekannt geblieben. Es ist natürlich, dass Gelegenheitsschriften dieser Art nicht bekannt werden; aber ich glaubte doch durch die Abhandlung in Erdmann's Journal von 1841, die nicht nur den wesentlichen Inhalt der Sondhaussschen Dissertation, sondern auch eine sehr bedeutende Anzahl neuer Beobachtungen enthält, für die Verbreitung unserer Arbeit, wenigstens in Deutschland, hinlänglich gesorgt zu haben. Ich theile sein Bedauern, weil er dann wahrscheinlich, statt schon früher gefundene Resultate zu bestätigen, seine Aufmerksamkeit auf neue, noch nicht untersuchte Körper gerichtet hätte. Auch würde er dann wohl seinen Apparat anders eingerichtet haben. Denn da sein Bad nicht durchsichtig war, so konnte die Haarröhre nie ganz eingetaucht werden, und daher auch nicht die Temperatur des Bades und der Flüssigkeit im Gefässe haben. Die Beobachtungen folgen bei ihm viel zu rasch auf einander, so dass die verschiedenen Theile des Apparats, das Bad, die Röhren, das Thermometer unmöglich eine gleichförmige Temperatur angenommen haben konnten. Indessen ist dieses ein Fehler, der bei Untersuchungen dieser Art fast allgemein begangen wird, und den auch ich selbst erst in den späteren Beobachtungsreihen vermieden habe.

Ich habe für die folgenden Abschnitte sowohl die von Hildebrand in seiner Abhandlung benutzten Beobachtungen, als auch die später angestellten auf die mir jetzt am, zweckmäsigsten erscheinende Weise neu reducirt, und werde, um diesen Theil der Physik vollständiger geben zu können auch die schon in Erdm. Journal mitgetheilten Beobach.

tungen, auf gleiche Weise reducirt, im Auszuge aufnehmen. Für einige Einzelnheiten der Beobachtung und einiges Theoretische verweise ich jedoch auf meine Cohäsionslehre, S. 46 bis 135, im Auszuge, aber mit einigen Versuchen vermehrt, Poggend. Annal., 1836, Bd. 37, S. 409 bis 420, und die oben erwähnte Abhandlung in Erdm. Journal, 1841.

#### Der Apparat.

Die ersten, von Sondhauss beschriebenen Versuche ausgenommen, bedienten wir uns stets des folgenden Apparats. Der erste Theil desselben bestand aus einer Heberröhre mit Armen von ungleicher Weite, welche den zu untersuchenden Stoff enthielt, und in dem Deckel einer gläsernen Wanne befestigt war. Die Wanne war mit einer durchsichtigen, als Bad dienenden Flüssigkeit gefüllt.

A ist die aus einem Stück geblasene Wanne zum Bade, etwa 130 bis 170 Mm. hoch, 130 Mm. breit und 50 Mm. tief. Die langen Wände haben möglichst ebene Flächen. Der Boden und die schmalen Wände sind abgerundet. Wem der von englischen Physikern gebrauchte Kitt zu Gebote steht, würde vielleicht besser thun, die breiten Wände aus Spiegelglas zu nehmen; indessen habe ich mich überzeugt, dass die Unebenheiten der Wanne keinen merklichen Einflus auf die Beobachtungen hatten. Siehe Fig. 5, Taf. I.

B ein Sandbad, in dem die Wanne stand, und das von den Säulen C und D getragen wurde.

An der Säule D war der starke Draht E mit der Weingeistlampe F, die auf und ab gerückt und um E gedreht, daher schuell entfernt werden konnte. Bei starker Erhitzung wurde die Lampe F durch eine andere, mit drei Argandschen Flammen auf einem gemeinsamen Weingeistbehälter ersetzt. Jede der Flammen konnte verstärkt und geschwächt, und dadurch die Hitze des Apparats sehr leicht regulirt und beliebig lange auf einer fast constanten Temperatur erhalten werden. Aber diese Einrichtung hat den Nachtheil, daß sich die Lampe selbst leicht erhitzt und nur mit Mühe kalt erhalten werden kann. Ein kleiner Ofen mit einer Vor-

richtung zu reguliren wäre besser; aber diesen konnte ich bei der Einrichtung meines Arbeitszimmers nicht anwenden.

Auf der Wanne lag ein hölzerner, an den Drähten HH, von den Säulen II getragener Deckel. Er hatte mehrere Löcher, in denen mittelst Korkpfropfen die in das Bad zu tauchenden Röhren und Thermometer befestigt wurden. Daß diese Deckel sich durch die Hitze etwas warfen, die Röhren daher um ein Paar Linien höher oder niedriger standen, war für die Beobachtungen, welche sich bloß auf die Unterschiede unter den Höhen bezogen, ohne Nachtheil.

Die vier Säulen CDII lassen sich in einer Fuge K des Brettes L hin- und herschieben, und leicht festschrauben.

Es waren mindestens zwei Thermometer, b, b, das eine in der Nähe der schmalen Wand, das andere in der Mitte in passender Höhe angebracht. Die Flüssigkeit wurde vermittelst eines breiten, an dem Stiele G befestigten Blechstücks oft durchrührt, und die Beobachtungen immer nur angestellt, wenn die Temperatur nahe constant war. Dieses ist von der größten Wichtigkeit, denn die von der mangelhaften Beobachtung der Temperatur berrührenden Fehler sind größer als alle anderen zusammengenommen, und selbst die trefflichen Beobachtungen von Pierre über den Einfluss der Temperatur auf das Volumen lassen in dieser Beziehung einiges zu wünschen übrig. Bei der geringen Weite der Heberröhren lässt sich jedoch die Temperatur leichter in Uebereinstimmung mit der des Bodens bringen, als wenn statt der Röhre ein Gefäss von einigen Zollen Weite angewendet worden wäre.

Die Flüssigkeit des Bades bestand, je nach dem Grade der Wärme oder Kälte, den man zu haben wünschte, aus Wasser oder Salzlösungen verschiedener Art. Für höhere Temperaturen nahm ich Chlorzink oder salpetersaures Ammoniak. Die Wahl war sehr beschränkt, weil die meisten - Flüssigkeiten, die man als Bad anwenden kann, theils undurchsichtig sind, theils leicht erstarren oder sieden.

Der zweite Theil des Apparats war ein sogenanntes Kathetometer, aber viel kleiner als die gewöhnlichen. An

dem mit Stellschrauben versehenen Gestelle M lässt sich der Maasstab P aus- und abrücken. An der Fassung der oberen Schraube hängt ein Loth, das in ein Zeichen der unteren einspielt, so dass die perpendiculäre Lage des Maasstabes auch dann gesichert blieb, wenn die Säule des Gestelles etwas geneigt war.

Q ein Nonius, der noch eine Schätzung von 0,01 Mm. zuliefs, war mit dem Fernrohr N verbunden und durch Schrauben einer sehr feinen Bewegung fähig. Das Fernrohr stand von den zu beobachtenden Röhren etwa 200 Mm. ab, und lag in Spitzen, damit es auch in einer horizontalen Ebene um einige Grade rechts und links gedreht werden konnte.

#### Die Kalibrirung der Röhren.

Die Röhren, in welche die zu untersuchende Flüssigkeit kam, hatten, so weit man es unter der Lupe sehen konnte, einen kreisförmigen Querschnitt. Bei den weiteren Röhren war die auf diese Weise nicht zu erkennende Abweichung ohne Einfluss auf die Resultate. Bei den engen Röhren dagegen ist sie es allerdings nicht.

Der Durchmesser der weiteren Röhren wurde bestimmt, indem die Röhren unten zugeschmolzen, und abgewogene Mengen Quecksilber, etwa 20 Grm., nach und nach eingetragen wurden. Der Raum, den dieses Gewicht einnahm, und die Entfernung der Quecksilberhöhen von einem Feilstriche auf der Röhre wurde mit dem Kathetometer gemessen. Die Abweichungen, die sich dabei vor der Cylinderform ergaben, konnten nach Umständen vernachlässigt oder berücksichtigt werden.

Mühsamer war die Kalibrirung der engen Röhren, von denen keine so weit cylindrisch war, dass man die Abweichung vernachlässigen durste und viele gar nicht benutzt werden konnten. Ich nahm dazu stets ganz neue, 3 bis 4 Fuss lange Stücke, durch welche ich eine kurze Quecksilbersäule führte und ihre Länge maass. Dann füllte ich fast die ganze Röhre mit Quecksilber, und bestimmte die Länge

der Säule und dann ihr Gewicht. Aus diesen beiden Operationen konnte die relative Weite der einzelnen Theile der Röhre und der mittlere absolute Querschnitt berechnet werden. Um aber daraus den Querschnitt und Radius eines jeden Theils der Röhre kennen zu lernen, war es nöthig eine Art Integration vorzunehmen, nämlich  $/r^2 dl = R^4 L$ , wenn r und l Radius und Länge der einzelnen Theile der Röhre, R und L dieselben Werthe für das längere, mit dem abgewogenen Queksilber gefüllte Stück war. geschah am besten graphisch. Dann wird die lange Röhre in Stücken von passender Größe zerschnitten, und für eine jede dieser kurzen Röhren eine kleine Hülfstabelle entworfen. Ich will nicht behaupten, dass unsere Beobachtungen in allen Punkten so genau waren, dass diese Correctionen der Weite kurzer und fast cylindrischer Röhren immer nothwendig gewesen wären, indessen sind diese bei den gelungeneren Versuchen sogar bei ausgesuchten Röhren selten zu vernachlässigen.

Die weiten Röhren hatten ungefähr 6 Mm., die engen 0,3 Mm. Radius, doch war es zuweilen zweckmäßig, ziemlich abweichende Dimensionen zu wählen.

Die weiten Röhren konnten in der Regel gereinigt und zu mehreren Versuchen verwendet werden; bei den engen ist dieses selten der Fall. Man musste beinahe zu jedem neuen Versuche, insbesondere mit einer neuen Flüssigkeit, die enge Röhre abbrechen und eine neue anschmelzen. Dieses wiederholte Anschmelzen und Abbrechen könnte erspart werden, wenn man die enge Röhre genau in die Axe der weiteren hielt. In dem dadurch entstehenden ringförmigen Raume steigt die Flüssigkeit so hoch wie in einer Röhre auf, deren Radius die Differenz des äuseren Radius der engeren und des inneren der weiteren Röhre ist. Aber wenn diese Röhre nicht viel weiter als die von mir angewendete, also etwa 6 bis 7 Mm. Radius ist, so ist der Meniscus weit schwerer zu beobachten als in kreisförmigen Röhren, die Stellung in der Axe muss ganz genau seyn, Abweichungen von der Kreisform werden stärker.

will man dieses vermeiden, indem man die äußere Röhre weiter nimmt, so wird dadurch eine größere Menge Flüssigkeit nothwendig, und die größte Schwierigkeit bei diesen Beobachtungen, die Gleichförmigkeit der Temperatur zu erhalten, noch verstärkt.

Die Thermometer waren sämmtlich auf eine der Bessel'schen ähnliche Weise kalibrirt, und überdiess der Frierund Siedpunkt, deren Lage sich, wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt waren, etwas verändert hatte, oftmals bestimmt. Natürlich bedurfte jedes Thermometer einer Hülfstabelle.

#### Die Beobachtungsweise.

Ein System von festen Körpern ist bekanntlich oft in Ruhe, auch wenn das von der Schwere und anderen bewegenden Kräften abhängige statische Gleichgewicht nicht stattfindet. Die Ursache liegt in der Reibung. Man muß um ein von der Reibung unabhängiges Gleichgewicht zu erlangen, die Körper etwas bewegen, sie um die Lage des Gleichgewichts oscilliren lassen, und erlangt dieses alsdann um so genauer, jemehr man die Wirkungen der Reibung beseitigt hat. Bei dem Aufsteigen der Flüssigkeit in Röhren oder bei der Bildung von Tropfen finden ganz ähnliche Erscheinungen statt. Sie kann zu hoch und zu niedrig stehen, und um die Lage zu erlangen, bei welcher die Schwere mit der Synaphie im Gleichgewicht ist, muss man die Flüssigkeit über den Körper hinführen, und dieser darf dieser Bewegung kein beträchtliches Hinderniss entgegensetzen. Dieses ist nun der Fall, wenn er leicht benetzbar Ueber ganz neue Röhren zieht sich das oder benetzt ist. Wasser mit derselben Leichtigkeit, wie Weingeist oder Oel, aber an der Luft, besonders wenn sie mit öligen Dünsten gefüllt ist, überziehen sich alle Körper, Wasser, Glas und Platin, mit einer Schicht eines fremden Körpers, die zwar sehr dünn und unsichtbar, aber dennoch durch eine Menge von Erscheinungen kenntlich ist, die theils in das Gebiet

der Cohäsion, theils in das des Chemismus und der Elektricität gehören. Den nachtheiligen Einflus dieser Schicht auf die Benetzung muß man durch Neigen oder Einsenken der Röhren, wodurch die Flüssigkeit vorübergehend zu steigen gezwungen ist, möglichst zu beseitigen suchen.

Eine zweite Ursache, welche eine häufige Bewegung der Flüssigkeit in den Röhren nothwendig macht, sind die Veränderungen, die sie an der Luft erleidet. Sie zieht bald Wasser aus der Luft an, bald dampft sie Wasser oder andere flüchtige Bestandtheile aus. Nicht selten zersetzt sich ' sogar die Flüssigkeit durch eine ebenfalls zur Cohäsion gehörige Erscheinung, durch die Diffusion, indem sich der leichter benetzende Bestandtheil der inneren Wand der Röhre leichter entlang zieht, wie der andere. Indessen lassen sich die Folgen dieser Processe durch ein vorsichtiges Verfahren unschädlich machen. Auch ist die dünne Schicht einer abweichend zusammengesetzten Flüssigkeit, welche sich auf der Oberfläche der flüssigen Säulen bilden kann, ohne Nachtheil, so lange ihre Dicke ganz unbedeutend ist, indem, nach Poisson (Theorie de l'action capillaire, p. 142), die Summe der Gewichte beider Flüssigkeiten in der Röhre von dem Gewichte der unteren, wenn diese allein in der Röhre ist, nicht verschieden ist.

Man kann, wenn die Röhren ganz unbeweglich seyn sollten, die Flüssigkeit auch durch Hineinstellen eines Glasstäbchens in Bewegung setzen. Da man jedoch stets die Höhe der Flüssigkeit in beiden Schenkeln rasch nach einander beobachtet, so schadet es nicht, wenn auch die Röhre nicht ganz in die frühere Lage zurückgebracht wird, auch nicht einmal wenn ihre Stellung ein wenig von der Verticalen abweichen sollte, indem der Unterschied in der Höhe nicht von der Menge der Flüssigkeit, sondern ganz wie bei communicirenden Röhren nur von dem verticalen Unterschiede adhängt, und dieser auch nur gemessen wird. Nur bei einer weit größeren Abweichung, als in den Versuchen vorkommen könnte, würde die Gestalt des Meniscus durch die Neigung beträchtlich verändert werden. Ei-

nige nothwendige Handgriffe habe ich schon (Erdm. Journ, Bd. 23, S. 410) beschrieben.

Die Reduction der Beobachtungen.

Eine die Röhre benetzende Flüssigkeit endigt sich, wie bekannt, in einer concaven Fläche, die in engen Röhren, wie die, welche zu unseren Versuchen dienten, beinahe eine Halbkugelstäche ist, in einer weiten Röhre zwar ebenfalls die Wände berührt, aber slacher ist wie die Kugel. Die 'Höhe des Meniscus in der engen Röhre ist daher = r, wenn r der Radius ist, zu setzen, und s ein Volum = \frac{2}{3}\pi r^2. Wenn h die Höhe der Flüssigkeit in der Axe ist, so ist die reducirte Höhe = h + \frac{1}{3}r.

Die Gestalt des Meniscus in der weiten Röhre ist dagegen zugleich von dem Radius R und der Synaphie abhängig, und diese könnte sogar aus der Höhe des Meniscus berechnet werden, wenn nicht sehr kleine Unterschiede
in ihr schon einen sehr merklichen in der Synaphie voraussetzten. Laplace und Poisson haben die Höhe des
Meniscus für die zwei Fälle berechnet, wo der Radius
sehr klein gegen die Constante der Synaphie ist, und da
wo er umgekehrt sehr groß dagegen ist. Die Poisson'sche
Gleichung läßst sich in dem zweiten Falle zum Behufe der
Rechnung am bequemsten in die folgende Form bringen '):

$$m = 0.414 \sqrt{8} + R$$

$$H' = \sqrt{8} + 0.305 \cdot S \cdot R$$

$$2 \log H = 1.086 + \frac{1}{2} \log S + \log m - \frac{m}{\sqrt{8}} 1.228,$$

wenn  $S=a^2$  von Poisson die unten oft vorkömmende Constante ist, R der Radius, H' und H die Höhen der Flüssigkeit an der Wand und in der Axe der Röhre, so daß die Höhe des Meniscus K=H'-H ist. Nach dieser Formel habe ich eine Tabelle über die Größe des Meniscus für den ganzen Umfang der angewendeten Röhren und Flüssigkeiten berechnet; aber für Röhren von 3 bis 7 Mm. Ras

Sie steht schon in Erdmann's Journal, Bd. 23, S. 417, aber durch Schreib- und Druckfehler so entstellt, daß ich sie hier wiederholen muß.

dius, die ich gewöhnlich angewendet habe, stimmt die Beobachtung mit dieser Rechnung nicht überein. Ein Versuch, den ich machte, um die annähernden Werthe für den Meniscus unter den Umständen; meiner Beobachtungen aus den ursprünglichen Gleichungen zu berechnen, führte auf so weitläufige Rechnungen, das ich ihn aufgeben muste. Ich habe es daher vorgezogen, den Meniscus unmittelbar zu beobachten, und sein Volumen unter der jedenfalls von der Wirklichkeit wenig abweichenden Voraussetzung zu berechnen, das er die Gestalt eines die Wände der Röhren berührenden Halb-Sphäroïds sey.

Das Volumen dieses Halb-Sphäroïds, dessen Höhe =K=H'-H ist, ist also  $=\frac{2}{3}KR^2$ .

Die reducirte Höhe der Flüssigkeit in der weiten Röhre also:

$$=H+\frac{1}{3}K=H'-\frac{2}{3}K.$$

Wenn also H, H' und h unmittelbar beobachtet sind, und man nennt S die reducirte Höhe der Flüssigkeit in einer cylindrischen Höhe von 1 Mm. Radius, so ist:

$$S = \frac{Rr}{R-r} [h - H + \frac{1}{3}r - \frac{1}{3}K].$$

Dieser Werth S wurde nun für jede einzelne Beobachtung berechnet. Ich werde ihn in der Folge als Maass der Synaphie annehmen.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Querschnitt der Röhre vollkommen kreisförmig sey. Wenn er es nicht ist, so wird die Flüssigkeit in ihr höher stehen als bei einer kreisförmigen Röhre von gleichem Querschnitt, und man wird für die Synaphie einen zu hohen Werth erlangen. Nun lässt sich zwar bei Haarröhrchen die Größe des Querschnitts mit hoher Genauigkeit bestimmen; aber in seiner Gestalt können Abweichungen zurückbleiben, welche auf das Resultat von bemerklichem Einfluß sind. Haarröhrchen einfach in ein Gefäß getaucht, oder als Arm eines Heberrohrs sind daher zur Bestimmung des absoluten Werthes der Synaphie nicht geeignet. Man müßte dazu entweder zwei parallele Platten wählen, die in den Händen eines guten Beob-

achters eine hinlängliche Genauigkeit geben würden, oder wie Gaufs (*Princip. generalia theoriae figurae fluidorum*, 1830, p. 52) vorschlägt, die Höhe der Luftblasen messen, die sich zwischen einem schwach concaven Glase und der Obersläche einer Flüssigkeit bilden.

Aber für meinen Zweck ist dieser Mangel der Haarröhren ganz ohne Einslus. Ich wollte nicht den absoluten Werth der Synaphie, sondern nur seinen relativen in verschiedenen Temperaturen kennen lernen, und dieser bleibt unverändert, auch wenn der Querschnitt der Röhre, der für eine ganze Reihe von Beobachtungen fast identisch ist, ein wenig vom Kreise abweicht. Auch ein geringer Fehler in der Correction des Meniscus ist, wie die Formel zeigt, ohne Bedeutung für die Verhältnisse der Synaphie, wenn er auch für die absoluten Werthe derselben nicht vernachlässigt werden darf.

#### Die Interpolation.

Die Thermometer wurden abgelesen, wenn die Temperatur am gleichförmigsten zu seyn schien; dass es ganze Grade oder gar eine durch fünf oder zehn theilbare Anzahl von Graden seyn sollten, darauf wurde natürlich nicht der geringste Werth gelegt. Es wurden unmittelbar Zehntelgrade bestimmt, und durch die niemals überslüssigen Correctionen wegen der Theilung und der Form der Röhren kamen stets Hundertelgrade in die Rechnung. Die Intervalle der einzelnen Beobachtungen, obgleich nicht sehr verschieden, waren daher immer noch ziemlich ungleichförmig vertheilt. Dazu kam noch, dass die Beobachtungen fast ohne Ausnahme aus zwei Reihen der auf- und der absteigenden Temperatur bestanden, und gewöhnlich auch zwei oder mehrere von einander unabhängige Reihen beobachtet waren. Es war daher, wenn man eine Tabelle berechnen wollte, nothwendig, die Beobachtungen zu interpoliren.

Dieses kann graphisch oder durch die Rechnung geschehen. Wenn die Gestalt der Formel schon bekannt ist, wenn man z. B. wüsste, das:

#### $S = A + Bt + Ct^2$

wäre, und man bloss A, B, C zu bestimmen hätte, so müste man diese Größe nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen. Aber dieses ist in der Physik sehr selten der Fall, und eine solche Gleichung mit aufsteigenden Potenzen ist immer nur als der Ausdruck einer irrationalen Größe anzusehen, deren wahre Gestalt noch unbekannt ist. Zwischen gewissen Gränzen weicht diese Formel so wenig von den Beobachtungen ab, dass man sich ihrer bei der Berechnung der Zwischenwerthe bedienen kann. Für andere Gränzen erlangen die Constanten einen anderen Werth, und man darf sich der Formel niemals für Werthe von t bedienen, die beträchtlich entfernt von den Gränzen der Beobachtungen sind, aus denen sie abgeleitet ist. Diese Bemerkungen wären ganz unnöthig, wenn nicht noch jetzt sonst umsichtige Physiker den unverzeihlichen Fehler begingen eine Interpolationsformel für den Ausdruck eines Naturgesetzes zu halten, und selbst Maxima und Minima für ganz fremdartige Bedingungen herauszurechnen.

Ich bin, wo ich die Formeln berechnet habe, niemals über die zweite Potenz von t (der Temperatur) hinausgegangen. Die Berechnung einer beträchtlichen Anzahl nicht periodischer Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate wird, wo die Anzahl der Glieder größer ist als zwei, so mühsam, daß man sie nur bei sehr genauen Versuchen und bei der Aussicht, dadurch das wahre Naturgesetz zu finden, vornehmen mag. Wo eine Formel für den ganzen Umfang der Beobachtungen nicht ausreicht, ist es besser ihrer zwei zu berechnen.

Uebrigens gewährt die graphische Methode fast dieselbe Sicherheit für die Richtigkeit der Zwischenwerthe. Man trägt alle Beobachtungen in ein Netz von passendem Umfange ein, und zieht eine solche Linie hindurch, welche sich dem Augenscheine nach möglichst wenig von den einzelnen Beobachtungen entfernt. In einigen Fällen, wo die Anzahl der Beobachtungen sehr groß war, habe ich beide Methoden so comhinirt, daß ich die Werthe von 5 zn 5

Graden graphisch bestimmte, und diese Werthe dann durch eine strenge Rechnung mittelst einer Formel verband.

Die Anordnung der Tabellen.

Die Tabellen enthalten die Werthe, welche verschiedene, von der Cohäsion der Flüssigkeit abhängige Größen bei verschiedenen Temperaturen (t) aunehmen.

P ist das specifische Gewicht, das heist, das Gewicht eines Cubikcentimeters entweder nach den Beobachtungen Anderer, besonders nach Pierre, wenn diese vorhanden waren, oder nach Beobachtungen, die wir selbst angestellt haben, und die ich in der Folge genau beschreiben werde.

S ist die schon oft angeführte Constante der Synaphie, nämlich die reducirte Höhe der Flüssigkeit in einer Harröhre von 1 Mm. Radius. Für jede andere Röhre von dem Radius r würde die reducirte Höhe =S:r seyn.

 $C = \sqrt{2S}$  ist dem a von Poisson proportional. Es ist die reducirte Dicke der Schicht Flüssigkeit, welche im Momente des Abreißens zwischen der Adhäsionsplatte und dem Spiegel der Flüssigkeit ist; die wirkliche Dicke der Schicht ist, sobald die Platte nicht sehr klein ist, fast constant, und kommt, je größer diese ist, um so genauer mit C überein.

 $M = \frac{P}{m} \sqrt{2S}$  ist das was ich (Cohäsionslehre, S. 70) die Gewichtssynaphie oder den Modulus der Synaphie genannt habe. Es ist das reducirte Gewicht, welches eine Adhäsionsplatte tragen kann, den Druck der Atmosphäre als Einheit genommen; m = 10315 Mgrm. ist der Druck der Atmosphäre von 760 Mm. auf 1 Quadratmillimeter, m: P, also die Höhe einer Flüssigkeitssäule, deren Druck gleich einer Atmosphäre ist.

Jede Tabelle besteht aus zwei Theilen. In dem ersten sind die Werthe von P, S, C und M bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt, also nur relativ. Sie gehen stets von  $10^{\circ}$  zu  $10^{\circ}$ . In dem zweiten sind die wirklichen Werthe jener Größen selbst von  $25^{\circ}$  zu  $25^{\circ}$  gegeben, und zwar S und C in Millime-

tern, und *M* in Millionteln Atmosphären. Diese Werthe können, aus den oben angegebenen Gründen, nur auf Annäherung Anspruch machen.

Wasser.
 Relative Werthe.

t <sup>o</sup> C.	Spec. Gew.	S.	<b>C</b> .	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	1,0000	0,9820	0,9910	0,9909
20	0,9984	638	817	802
30	959	453	723	683
40	925	268	627	555
50	883	080	529	418
60	832	0,8891	429	271
70	776	699	327	118
80	715	505	222	0,8959
90	650	310	116	797
100	582	113	007	631

#### 2) Absolute Werthe.

0	0,9999	15,366	5,544	537,5
25	972	14,668	5,413	523,8
50	882	13,952	5,282	506,2
<b>7</b> 5	745	13,218	5,141	485,9
100	581	12,466	4,993	463,9

Das specifische Gewicht ist aus den Beobachtungen von Pierre berechnet, nach welchen ich später eine vollständige Tabelle geben werde.

Die Werthe von S sind nach der Formel

 $S = 1 - 0.001794 t - 0.00000093 t^2$ 

berechnet. Nicht sehr abweichend ist die einfachere:

$$S = 1 - 0.001875 t$$
.

Die Constanten habe ich aus Sondhauss und meinen bei dem Wasser sehr zahlreichen und gut stimmenden Beobachtungen zwischen —205° und 93°,4 C. nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. C und M sind dann einzeln aus den entsprechenden Werthen von S und P gefunden.

Die Veränderung von S sowohl als von C und M ist

weit stärker als im specifischen Gewicht, und zwar stets beschleunigt. Eine Curve für S, wo t den Abscissen entspricht, würde daher die Höhlung stets der Abscissenlinie zukehren.

Schon die Tabelle zeigt, dass die Synaphie, deren Gang fast geradlinig ist, ganz andere Gesetze befolgt, als das specifische Gewicht, dessen Veränderungen mit der Höhe der Temperatur sehr rasch zunehmen, und das sogar den in dem ganzen Gebiete der Wärmelehre bis jetzt einsam dastehenden Falle eines Maximums bei etwa 4° C. zeigt. Es war daher zu erwarten, dass die Synaphie kein solches Maximum zeigte, und dieses ergab sich schon aus den im Anfange 1841 von Hrn. Sondhaus bekannt gemachten Beobachtungen, und noch vollständiger aus einer kleinen unmittelbar aus den Beobachtungen abgeleiteten, noch unter den Frierpunkt hinabgehenden Tabelle, die ich bald nachher in Erdmann's Journal, a. a. O., S. 422, mitgetheilt habe, und von der die folgende ein Auszug ist:

t <sup>0</sup> (	2.   4	S. 10°	C.   S.	/ ℓ° C.	S.
-2			,0 0,998		0,9940
1	0	032 3	,0   97 ,0   96	31 7,0	929 917
0	.0	000 l 4	.0   95	50   8.0	906

Auch Hr. Brunner hat das Wasser, aber nur von 0° bis 82° beobachtet, und seine Angaben stimmen, so weit sie reichen, mit den unsrigen überein.

#### II. Terpenthinöl.

Dieses und die folgenden Oele waren von Hrn. Duflos durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium gereinigt und wasserfrei; doch ist es, nach der Höhe des specifischen Gewichts zu schließen, wahrscheinlich, daß sie mit der Zeit etwas Wasser aufgenommen haben. Alle diese Oele hatten die Eigenschaft, daß sich aus ihnen, wenn man sie erhitzte, ein permanentes Gas entwickelte, und ein Auskochen in der Thermometerröhre, in der sie zur Bestimmung der Ausdehnung des Volumens gebracht waren, unmöglich

machte. Ihr Kochen war in der That nur eine Zersetzung in isomere Körper. Meine Absicht, vollkommen homogene Körper zu beobachten, wurde also nicht erreicht, und war auch mit den mir in Breslau zu Gebote stehenden Hülfsmitteln nicht zu erreichen. Indessen wird doch das Verhalten der folgenden Körper, welche bei einer übereinstimmenden elementaren Zusammensetzung chemisch verschieden waren, einiges Interesse gewähren.

1)	Relative	Werthe	des Ter	penthinöls.
----	----------	--------	---------	-------------

t° C.	Spec. Gew.	<b>S</b> .	<b>C</b> .	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0.9915	0,9777 -	0,9888	0,9803
20	828	551	777	604
30	741	321	657	407
40	653	088	533	203
50	563	0,8852	409	0,8999
60	476	612	280	794
70	386	369	148	586
80	296	122	012	378
90	205	0,7872	0,8872	167
100	114	618	728	0,7955
110	023	361	580	743
120	0.8931	101	427	526
130	840	0,6837	269	309
140	748	570	106	091

#### 2) Absolute Werthe.

0	0.8902	6,705	3.662	316,1
25	711	327	557	300,5
50	515	5,935	445	284,5
75	315	629	325	268,1
100	113	108	196	251,4
125	0.7910	4,773	057	234,5

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt. S ist nach der Formel

 $S = 1 - 0.0022106 t - 0.00000171 t^2$ 

berechnet. Die Beobachtungen gingen von 17° bis 137°, von denen bereits ein Theil in Hildebrand's Dissertation benutzt ist. Wenig davon verschiedene Werthe giebt

8 = 1 - 0.0024656 t and für  $0^{\circ} = 6.76$ 

1

die mittlere Veränderung der Synaphie über 100°, die von 100°=1 gesetzt, ist:

S=1-0,003350 t.

M ändert sich der Temperatur beinahe proportional.

# III. Citronenol erster Art

1) Relative Werthe.

ℓ° C.	Spec. Gew.	<i>S</i> .	<b>C</b> .	М.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9913	0,9728	0,9864	0,9777
20	825	466	729	559
30	737	214	599	347
40	648	0,8972	472	139
50	558	740	349	0,8936
60	469	518	229	739
70	378	307	114	548
80	288	105	003	361
90	197	0,7914	0,8896	181
100	106	732	793	007
110	015	561	695	0,7839
120	0,8923	400	602	676

#### 2) Absolute Werthe.

0	0,8380	7,10	3,768	306,2
25	197	6,63	642	289,4
50	010	6,21	523	273,6
75	0,7821	5,83	413	258,9
100	631	5,49	313	245,2
125	440	5,27	225	232,1

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt. S ist nach der Formel

 $S = 1 - 0.002771 t + 0.000000503 t^2$ 

berechnet. Die Beobachtungen gingen von 17° bis 125°. Fast eben so gut stimmt

S = 1 - 0.002405 t und für 0° 7,23 Mm.

Die mittlere Veränderung der Synaphie über 100°, die von 100°=1 gesetzt, ist:

S = 1 - 0.003170 t.

#### IV) Citronenöl zweiter Art.

Das früher untersuchte Citronenöl hatte sich mit der Zeit etwas verändert, sein spec. Gewicht war gestiegen.

1) Relative Werthe.

t⁰ C	Spec. Gew	S.	<i>C.</i>	М.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9920	0,9759	0.9879	0,9799
20	836	518	756	596
30	751	277	632	392
40	0,9663	0,9036	0,9506	0,9185
50	573	0,8794	378	0.8977
60	481	553	248	768
70	387	312	117	558
80	291	071	0.8984	346
90	193	0,7830	849	135
100	095	589	711	0,7923
110	0,8995	348	571	710
120	894	107	430	498

### 2) Absolute Werthe.

0	0,8661	6,880	3,709	311,5
25	483	466	596	295,8
50	291	050	479	279,6
75	088	5,635	357	263,3
100	0,7877	221	231	246,8
125	659	4,807	100	230,2

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt. S ist nach der Formel

$$S = 1,0000 - 0,002411 t$$

berechnet. Die Beobachtungen lagen zwischen 20° und 110°. Etwas besser stimmt

 $S = 1,0000 - 0,002018 t - 0,00000339 t^2 \text{ mit } S = 6,95 \text{ Mm. } \text{für } t = 0^{\circ}.$ 

#### V. Petroleum.

Die Bereitung und die Zusammensetzung war derjenigen des Terpenthinöls ähnlich. Das Steinöl einiger Chemiker, von 0,753 specifischem Gewicht, das bei 85° siedet, ist ein anderer Körper.

1) Relative Werthe.

to C.	Spec. Gew.	S.	<b>C</b> .	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9911	0,9747	0,9871	0,9783
20 30	818 726	501 260	747 623	570 359
<b>3</b> 0	120	200	1 023	000

M.	<i>C</i> .	<i>S</i> .	Spec. Gew.	1º C.
0,9146	0,9495	0,9026	0.9632	40
0,8946	379	0,8797	538 i	50
741	260	575	443	60
546	142	358	348	70
348	023	148	250	80
161	0,8913	0,7945	155	90
0,7973	801	746	059	100
0,7789	0,8691	0.7554	0.8962	110
609	584	368	865	120
434	478	188	768	130

### 2) Absolute Werthe.

0	0,8467	6,949	3,728	306,1
25	274	518	611	289,7
50	076	113	496	273.8
75	0,7874	5,735	387	258,6
100	670	383	281	244,0
125	465	057	180	230,2

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt. S ist nach der Formel:

 $S = 1,0000 - 0,0025572 t + 0,00000303 t^2$ 

berechnet. Die Beobachtungen lagen zwischen 17° und 128°. Die mittlere Größe der Werthe von S über 100, der bei 100°=1 gesetzt, ist:

S = 1,0000 - 0,002644 t.

VI. Alkohol.

## 1) Relative Werthe.

t° C.	Spec. Gew	<i>s</i> .[ <i>S</i> .	<b>C</b> .	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9902	0,9799	0,9899	0,9802
20	799	581	788	591
30	696	347	668	374
40	592	095	537	148
50	486	0,8827	395	0,8912
60	380	541	242	669
70	268	239	077	412
	2)	Absolute	Werthe.	

0	0,8208	6,05	3,478	276,8
25	001	5,73	386	262.7
50	0,7786	5,34	268	246,7
75	562	4,89	127	229,3

Das specifische Gewicht ist dasselbe, das ich in meiner Abhandlung in Erdm. Journ., a. a. O., S. 423, angewendet habe; die Formel ist nach den Beobachtungen, die von 0° bis 75° gingen,

 $S = 1,0000 - 0.001924 t - 0.00000845 t^3$ 

berechnet, nach mehren gut stimmenden Beobachtungsreihen, die Hr. Sondhauss und ich zwischen 0° und 75° angestellt haben. Die Curve wendet also, wie bei dem Wasser, der Abscissenlinie nach den Temperaturen ihre Hohlseite zu.

#### VII. Weingeist von 0,9274 spec. Gew.

Der verdünnte Weingeist ließ sich nicht so gut beobachten, wie der Alkohol oder andere in chemischem Sinne homogene Flüssigkeiten. Er theilt diese Eigenschaft mit vielen anderen Lösungen, sowohl flüssiger Körper gegen einander, als fester in flüssigen, z. B. der verdünnten Schwefelsäure, der Kalilösung. Indessen konnte man doch bei gehöriger Vorsicht sichere Resultate erlangen.

1) Relative VVerth
--------------------

₹° C.	Spec. Gew.	<i>S</i> .	<i>C</i> .	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0.9913	0,9812	0.9906	0,9820
20	828	625	811	642
30	739	437	714	461
40	647	249	617	277
50	556	062	519	097
60	465	0.8874	420	0.8916
70	369	686	320	732
80	275	498	218	550

#### 2) Absolute Werthe.

0	0,9274	6,41	3,58	322
25	074	6,11	49	307
50	0,8862	5,80	41	293
<b>75</b>	645	5,50	32	278

Das specifische Gewicht nach meiner Abhandlung, Erdm. Journ., a. a. O., S. 424. Die Formel stimmt nach den Beobachtungen von — 2° bis 70°

## S = 1,0000 - 0,001877 t

ganz gut. Der absolute Werth ist nach Gay-Lussac's Versuchen mit Berücksichtigung der Temperatur interpolirt, obgleich ich die Angaben für etwas zu niedrig halte. Poiseuille's Beobachtungen, die er gelegentlich bei seinen Untersuchungen über den Aussluss von Weingeist durch enge Röhren giebt, sind gewiss unrichtig.

VIII. Weingeist von 0,9667 spec. Gew.

1) Relative Werth	e.
-------------------	----

t° C.	Spec. Gew.	S.	<b>C</b> .	M.
0	1,000	1,000	1,000	1,000
10	0,995	975	0,988	0,983
20	89	50	75	64
30	82	27	63	46
40	l 75 l	06	53	29
50	68	0,890	43	14
60	62	80	38	02
70	54	<b>72</b>	33	0,891
80	46	62	28	79

#### 2) Absolute Werthe.

0	0,9667	7,27	3,81	357
25	532	6,82	69	341
50	360	49	60	327
75	180	25	55	316

Beobachtet wurde von 1° bis 76°.

Die Angaben sind ein Auszug aus der Tabelle in Erdm. Journ., a. a. O., S. 424.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate würde die Formel

$$S = 1,0000 - 0,001862 t + 0,00001586 t^2$$

seyn, aber schon bei etwa 60° auf eine Zunahme der Synaphie führen, während ich, so weit ich beobachtete, stets Abnahme gefunden habe. Ich habe daher die graphische Interpolation beibehalten. Die Bestimmung des absoluten Werthes von S beruht auf meinen und Gay-Lussac's Beobachtungen. Die Angabe von 8,80, in Erdm. Journ., a. a. O., S. 424, war ein Schreibfehler.

IX. Aether.

## 1) Relative Werthe.

t° C.	Spec. Gew.	S.	<i>C</i> .	M.
-10	1.0154	1,0470	1,0232	1,0389
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+10	0,9848	0,9530	0,9762	0,9614
20	694	060	518	227
30	537	0,8590	268	0,8839
40	373	120	011	446

#### 2) Absolute Werthe.

0	0,5370	5,40	3,29	235
25	156	4,77	09	213

Das specifische Gewicht nach Pierre. Die Formel nach Beobachtungen von —6° bis +35°:

$$S = 1,0000 - 0,004700 t$$

also die Curve fast geradlinig. Ungeachtet der Schnelligkeit mit der das specifische Gewicht abnimmt, bleibt diese Abnahme immer noch kleiner als die der Constanten der Synaphie.

Wenn man die Größen in demselben Verhältnisse bis 100° fortsetzen wollte, so wäre bei 100°

spec. Gewicht =0,836; S=0,532; M=0,614 die stärkste Abnahme, die man kennt.

## X. Essigäther.

#### 1) Relative Werthe.

ℓ° C.	Spec. Gew.	S.	<b>C</b> .	М.
-10	1,0101	1,0325	1,0161	1,0264
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+10	0,9894	0,9692	0,9849	0,9740
20	782	384	687	476
30	667 1	045	510	193
40	547	0,8704	328	0.8908
50	425	316	119	594
60	298	0,7532	0,8678	070
	•	·		•

#### 2) Absolute Werthe.

0	0,9051	6,10	3,49	306
25	8801	5,61	35	286
50	8530	5.07	18	263

Die Beobachtung in der Haarröhre habe ich schon, Erdm. Journ., a. a. O., S. 427, mitgetheilt, die Veränderungen des spec. Gewichts aber später bestimmt. Die Beobachtungen gingen von  $-8^{\circ}$ ,5 bis 64°, und würden auf die Formel  $s = 1,0000 - 0,003986 t - 0,00003370 t^2$ 

führen, die aber so weit von den Beobachtungen abweicht, dass ich die graphische Interpolation beibehalten habe. Die Curve ist nach unten concav, und geht seltsamerweise bei 50° schnell zu einer beträchtlichen Steigerung über, während sie in niedrigerer und höherer Temperatur wenig von einer geraden Linie abweicht. Es ist, als wenn die Flüssigkeit hier eine chemische Veränderung erführe. Der Essigäther verdient daher eine genauere Untersuchung mit einem ganz reinen Präparate. Der srüher zu der Beobachtung über Synaphie benutzte Essigäther hatte ein specisisches Gewicht von 0,866, der ein Paar Jahr später auf seine Ausdehnung untersuchte dagegen 0,9051. Ich habe die Rubriken C und M nach dem zweiten Werthe berechnet.

XI. Schwefelkohlenstoff.

 Relative Werthe.

ι° C.	Spec. Gew.	S.	<b>C</b> .	M.
-10	1,0114	1,0198	1,0098	1,0214
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+10	0,9886	0,9802	0,9900	0,9787
20	770	604	800	575
30	653	406	698	362
40	533	208	596	147

Die Aenderung des specifischen Gewichts ist nach Pierre. Die Beobachtungen zwischen — 5° und + 36° stimmen ziemlich gut mit der Formel:

$$S = 1,0000 - 0,001980 t$$

also nach einer geraden Linie. Das specifische Gewicht erleidet also eine stärkere Abnahme wie C, was auch sonst

zuweilen vorkommt. Die Werthe von S und M nehmen jedoch auch hier weit rascher ab, als die des specifischen Gewichts.

XII. Essigsäure.

1) Relative Werthe.

ℓ° C.	Spec. Gew.	<b>S</b> .	С.	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	9949	0,9877	0,9938	0,9887
20	893	75 <b>7</b>	878	772
30	833	638	817	653
40	768	522	758	532
50	700	407	699	408
60	628	295	641	283
70	553	184	583	155
80	474	076	527	026
90	392	0,8969	470	0,8895
100	308	864	415	763

#### 2) Absolute Werthe.

0	1,0522	8,51	4.13	421
25	378	25	06	409
50	207	00	00 -	396
75	011	7.77	3,94	383
100	0.9794	54	88	369

Die Aenderungen des specifischen Gewichts beruhen auf unseren eigenen Beobachtungen. Die Formel für S

$$S = 1,0000 - 0,0012356 t + 0,00000100 t^2$$

auf Beobachtungen von 13° bis 100°. Also fast eine gerade Linie. Auch stimmt

$$S = 1,0000 - 0,0011340 t$$

fast eben so gut damit überein.

XIII. Ameisensäure von 1,1051 spec. Gew.

1)	Rе	ı	at	i	v e	w	er	the.

	t° C.	Spec. Gew.	S.	<i>C</i> .	М.
•	0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
	10	0,9946	0,9882	0,9941	0,9887
	20	888	767	883	772
	30	825	657	827	655

<b>₽</b> C.	Spec. Gew.	S.	<b>c</b> .	M.
40 50 60 70	0,9758 686 610 531	0,9550 448 350 255	0,9772 720 669 620	0,9535 415 293 169
80	448	165	573	045

#### 2) Absolute Werthe.

0	1,1051	10,20	4,49	481
25	0893	9,91	43	467
50	0704	64	37	453
75	0487	39	31	436

Die Veränderungen des specifischen Gewichts nach un seren eigenen Beobachtungen. Die Beobachtungen ware zwischen 15° und 77° C. Nach der Methode der kleinste Quadrate berechnet würde die Formel

## $8 = 1,0000 - 0,0012044 t + 0,00000201 t^2$

seyn. Aber die Abweichungen gehen über die Gränze der wahrscheinlichen Fehler hinaus. Ich habe daher di graphische Interpolation vorgezogen.

XIV. Ameisensäure von 1,0441 spec. Gew.

#### 1) Relative Werthe.

t⁰ C.	Spec. Gew.	S.	<b>C</b> .	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9958	0,9972	0,9986	0,9944
20	916	921	968	877
30	874	847	923	799
40	832	751	875	709
50	788	632	814	606
60	742	491	742	490
70	680	328	658	349
80	607	143	562	186
90	519	0,8936	453	0,8998
100	399	707	331	770

#### 2) Absolute Werthe.

0	1,0441	10,21	4,519	457,5
25	331	09	493	50,1
50	219	9,83	431	39,4
75	068	43	343	24,0
100	0,9815	8,89	217	01,2

Die Veränderung des specifischen Gewichts nach unseren Beobachtungen. Eine quadratische Formel für S stimmt nicht gut, daher die graphische Interpolation beibehalten ist. Beobachtet wurde zwischen 15° und 100° in mehren Reihen. Diese Ameisensäure ist die einzige Flüssigkeit, bei welcher anfangs S sich weniger stark verändert als das spec. Gewicht. Da jedoch die Beobachtungen erst bei 15° begannen, 0° und 10° also bloß nach dem Gange der Curve genommen sind, so ist diese Eigenthümlichkeit noch sehr zweifelhaft.

XV. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew.

I) Relative Werthe	I) ]	Кe	lat:	ive	W	ert	h e.
--------------------	------	----	------	-----	---	-----	------

<b>ℓ</b> <sup>0</sup> C.	Spec. Gew.	S.	<i>C</i> .	М.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9945	0,9807	0,9903	0,9849
20	888	591	793	684
30	831	353	671	508
40	772	093	536	318
50	718	0.8810	386	122
60	665	505	222	0,8913
70	614	178	043	694
80	561	0,7828	0,8848	459
90	506	455	634	208
100	447	061	403	0,7938

#### 2) Absolute Werthe.

0	1,840	8,40	4,10	731
25	713	7,96	3,99	702
50	788	7,40	85	667
75	764	6,72	67	627
100	738	5,93	44	581

Durch ein Versehen wurde das specifische Gewicht nicht bestimmt, es konnte jedoch nicht viel von dem in der Tabelle angenommenen verschieden seyn. Die Veränderungen desselben sind dem der Säure von 1,836 nach Munck e gleichgesetzt. Also ist alles, was von dem spec. Gewichte abhängt, noch etwas unsicher. In der Tabelle in Erdmann's Journ., a. a. O., S. 427, steht noch 1,80 für 1,84; S. 428, steht es richtig.

Die Beobachtungen gehen von 12° bis 90°, was bei der Würdigung der Angaben für die sehr hohen und niederen Temperaturen wohl zu berücksichtigen ist. Sie führen auf die Formel:

 $S = 1,0000 - 0,0018195 t - 0,00001120 t^2$ 

Die concentrirte Schwefelsäure hatte, ungeachtet ihrer Veränderlichkeit an der Luft, einen ziemlich regelmässigen Gang, sobald man es nicht versäumte sie in der Röhre häufig zu bewegen. Auch bei der verdünnten Säure nahm die Synaphie in der Regel auf gewöhnliche Weise ab und zu, und zwar mit einer Intensität, welche zwischen derjenigen des Wassers und der concentrirten Saure steht. Aber zuweilen trat eine Störung ein. Statt abzunehmen stieg S bei steigender Temperatur, und nahm, was am seltsamsten war, bei fallender Temperatur wieder ab, ohne dass eine bedeutende Aenderung eingetreten wäre. die Temperaturen, bei denen diese Umkehrungen stattfanden, waren in verschiedenen Versuchen sehr ungleich, so dass die regelmässige Wirkung der Erwärmung offenbar nur in einer Abnahme der Synaphie bestand, während das Ansteigen von einer fremden Ursache, also einer Störung, her-Ich werde auf die Ursache dieser Anomalie, die sich auch am Kali findet, und in geringerem Grade an Weingeist und ähnlichen chemisch nicht homogenen Flüssigkeiten, später zurückkommen. Am stärksten und störendsten ist sie beim Quecksilber.

XVI. Chlorzink von etwa 1,363 spec. Gew.

1) Relative Werthe.

t <sup>o</sup> C.	Spec. Gew.	S.	<b>C</b> .	М.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
40	0.9767	0.9124	0,9552	0,9325
50	704	0,8905	436	158
60	407	686	320	0,8984
70	574	467	202	809
80	506	248	082	633
90	437	029	0.8960	456

2) Absolute Werthe.

ℓ° C.	Spec. Gew.	<b>S</b> .	<b>C</b> .	M.
0	1,3638	10,06	4,48	593
50	323	8 96	23	543
75	300	8 41	10	517

Das Chlorzink wurde nur gelegentlich, und nur zwischen 40° und 85° bestimmt, weil ich es anwendete, um das Quecksilber in den Versuchen über den Einfluss der Temperatur auf seine Höhe in Röhren vor dem Einflusse der Luft zu schützen. Auch die Veränderung des specifischen Gewichts ist von uns beobachtet. Der Werth von 0° ist bloss unter der Voraussetzung einer der Temperatur proportionalen Veränderung berechnet, und daher unsicher, weil man weit über die Gränzen der Beobachtung hinausgehen muste. Indessen wollte ich doch, der Gleichförmigkeit der Tabellen wegen, die Werthe von 0° nicht weglassen.

S = 1,0000 - 0,002190 t.

XVII. Kalilösung von 1,274 spec. Gew.

1) Relative Werthe.

t° C.	Spec. Gew.	S.	<i>C</i> .	М.
0	1,0000	1,000	1,000	1,000
10	0,9958	0,955	0,977	0,973
20	915	09	53	45
30	872	0,867	31	19
40	828	35	14	0,898
50	783	10	00	80
60	738	0,791	0,889	66
70	691	74	79	53
80	644	57	70	39
90	597	40	60	25
100	549	25	51	12

#### 2) Absolute Werthe.

0	1,274	7,70	3,92	485	
25	60	6,83	70	452	
50	46	24	53	427	
75 100	31	89	43 34	410 394	

Poggendorff's Annal. Bd. LXXII.

74

Die Veränderung des specifischen Gewichts ist von mit bestimmt. Die Beobachtungen sind bei 12° bis 97° angestellt, und würden ziemlich gut mit der Formel

$$S = 1,0000 - 0,0004776 t + 0,00000218 t^2$$

stimmen, wenn sie nicht in höherer Temperatur eine mastarke Veränderung gäbe. Ich habe daher die graphische Interpolation beibehalten, wie schon in Erdmann's J, a. a. O., S. 428. Jedenfalls ist die Curve nach der Abscissen-Linie convexer als sonst selten vorkommt. Sie nähert sich einem Paar gegen 50° zusammentreffender hyperbolischer Arme, die bei großer und kleiner Temperatur allmälig in eine gerade Linie übergehen. Man wird dabei an die Anomalie bei der Auflöslichkeit mehrer Salze erinnert, wobei, wie man jetzt wohl mit Sicherheit annehmen kann, allezeit ein chemischer Process stattsindet, nämlich die Ausscheidung von chemisch gebundenem Wasser, d. h. die Verwandlung von chemisch verbundenem in bloß beigemischtes — cohisiv verbundenes — Wasser.

XVIII. Schwefel.
1) Relative VV erthe.

	<b>ℓ</b> ° C.	Spec. Gew.	S.	<b>C</b> .	M.
•	100	1,000	1,000	1,000	1,000
	110	993	0,925	0,962	0,955
	120	87	0,862	28	16
	130	81	10	00	0,883
	140	75	0,769	77	55
	150	70	38	59	34
	160	65	19	48	19

## 2) Absolute Werthe.

100	1,980	4,61	3,04	583
125	948	3,85	2,77	524
150	921	3,40	2,61	486

Die Aenderung des specifischen Gewichts ist nach einigen, freilich nur sehr beiläufigen Beobachtungen von Des pretz berechnet. Ueber die Veränderung der Synaphie hat schon Sondhauss in seiner Abhandlung einige Ver-

suche mitgetheilt. Die Tabelle ist nach meinen und Hildebrand's Beobachtungen zwischen 114° und 154° bezechnet:

$$S = 1,0000 - 0,0080080 t + 0,00005556 t^2$$

wenn, wie in der Tabelle, die Werthe bis  $100^{\circ} = 1$  gesetzt werden. Eine Formel nach S = 1,0000 - At würde zu große Abweichungen geben. Die mittlere Veränderung zwischen  $114^{\circ}$  und  $154^{\circ}$  ist:

$$S = 1,0000 - 0,004350 t$$

und bei  $100^{\circ} = 4,37$ .

Der Schwefel floss sehr leicht; die kleinste, am Thermometer gemessene Erwärmung oder Erkältung gab auch eine Veränderung in dem Werthe von S, aber dennoch sind die Beobachtungsfehler stärker als bei andern leicht Hießsenden Körpern, und die Höhe des Meniscus ist so niedrig, dass die concave Wölbung die Wände der Röhre vielleicht nicht tangirt, und in Glasröhren man nicht sowohl die Synaphie des Schwesels an sich, als die Verbindung desselben mit der Prosaphie zum Glase gemessen hat.

## Uebersicht über die Tabellen.

Einige Hauptpunkte aus den Tabellen sind in der folgenden zusammengestellt. Bei den mit einem Sternchen bezeichneten Körpern ist entweder 0° oder 100°, oder beide beträchtlich von den beobachteten Temperaturen entfernt geblieben. Die Anordnung ist nach der Größe von S getroffen.

	Spec. Gewicht.		Syna	phic.	Modulus.	
	0°.	Verhält- nifs bei 100°	0°.	Verhält- niß bei 100°	0°.	Verhält- nifs bei 100°
Wasser	1,000 044 105 363	0,958 940 927 937	15,37 10,20 20 06	0,811 871 900 781	537 437 481 593	0,863 877 880 826
Essigsäure Schwefelsäure Kaliiösung	052 840 274	931 945 955	8,51 8,40 7,70	886 706 725	421 715 485 <b>14</b>	876 794 822

	Spec. (	Gewicht.	Syn	phie.	Modelus.	
	0°.	Verhält- nils bei 100°	0°	Verbālt- nifs bei 100°	0°.	Verhit nik bei 100°
Weingeist * Citronenöl Petrolcum Citronenöl	0,967	930	7,27	834	357	866
	838	911	7,10	7 <b>32</b>	366	801
	847	906	6,95	775	306	797
	880	909	6,88	759	311	792
Terpenthinöl	890	911 908	6,70	762	306	801
Weingeist *	927		6, <b>40</b>	812	322	816
Alkohol * Aether * Schwefelkohlenst. *	821	893	6,05	724	278	760
	737	836	5,40	532	235	614
	1,290	878	5,10	802	399	787

Der Essigäther ist wegen seines unsicheren Ganges weggelassen. Die Synaphie ninmt daher immer ab, wenn de
Temperatur steigt, und zwar in einem weit stärkeren Verhältnisse wie das specifische Gewicht. Dasselbe gilt and
von dem Modulus, dessen Verhältniszahl, den Schweselkohlenstoff ausgenommen, zwischen denen der Synaphie und
des specifischen Gewichts steht.

Zwischen den Veränderungen, welche die Erwärmung in dem specifischen Gewichte und der Synaphie hervorbringt, und den absoluten Werthen derselben bei 0°, ist kein Zusammenhang zu erkennen.

## Der Zusammenhang der statischen und der dynamischen Erscheinungen der Synaphie.

So ausgedehnt jene sind, die letzten sind es in nech höherem Grade. Sie treten überall auf, wo sich Fässigkeiten bewegen, in dem Bette eines Stromes, wie in dem mikroskopischen Kanale einer organischen Membran. Je kleiner die Geschwindigkeit ist, desto mehr treten die Resultate der Synaphie aus denen der gewöhnlichen Hydrostatik hervor. Dieses ist der Fall bei dem Absetzen von Schlamm oder chemischen Präcipitaten, bei dem Aussließen aus sehr engen Kanälen, bei den Oscillationen eines festen Körpers innerhalb eines flüssigen, bei der Fortpftanzung der Wellen u. a. m. Einige dieser Bewegungen lassen eine genaue Messung zu, am meisten sind dazu die engen Röh-

ren benutzt worden. Die genauesten Resultate über den Einflus der Temperatur und der chemischen Beschaffenheit auf diese Bewegungen würde man wahrscheinlich bei der - Anwendung poröser Platten von Thon erlangen, bei denen der Einflus der Schwere fast gänzlich beseitigt ist, und Temperatur und Druck genau bestimmt werden können. Ich bin mit den Vorbereitungen zu solchen Versuchen beschäftigt, und hoffe die Resultate in einiger Zeit bekannt machen zu können.

Die bei der Abfassung meiner Cohäsionslehre 1834 bekannt gewesenen Beobachtungen hatte ich berechnet, und
was sich mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus ableiten ließ
a. a. O., S. 205 bis 230 mitgetheilt 1). Zwischen den dynamischen und den statischen Erscheinungen der Synaphie
hatte sich in sofern eine Uebereinstimmung ergeben, als
auch dort ein wesentlicher Unterschied zwischen den benetzten und unbenetzten Körpern stattfand. Bei jenen ist
die Beschaffenheit des Körpers ohne Einfluß; Kupfer wirkt
wie Glas, die flüssigen Theile gleiten also nur über die
an dem festen Körper haftende, übrigens als unmerklich
dünn anzusehende Schicht hin, nicht über ihn selbst.

Das Wasser, das von allen bis jetzt untersuchten Flüssigkeiten am höchsten in Capillarröhren aufsteigt, läuft am schnellsten durch enge Röhren. Eine kleine Abweichung, die, nach Girard's Beobachtungen, an der Salpeterlösung stattfinden soll, konnte, da sie nur einmal angestellt und entschieden mit großen Fehlern behaftet sind, füglich übersehen werden. Verdünntere Flüssigkeiten fliesen im Allgemeinen schneller aus, und Terpenthinöl und Weingeist von 0,87, bei Girard, und Aether nach beiläufigen, von mir selbst angestellten Untersuchungen, hatten eine Geschwindigkeit, welche den Capillarständen nahe pro-

<sup>1)</sup> Nur die Beobachtungen Coulomb's über die Oscillation einer in eine Flüssigkeit eingetauchten Scheibe (Mém. de l'Instit. An. IX, Vol. III) war mir entgangen. Ich bin erst von Kämtz, der in Verbindung mit Moritz ähnliche Untersuchungen angestellt hat (Poggend. Ann., 1847, Bd. 70, S. 78) darauf aufmerksam gemacht worden.

portional war. Ich sprach es daher, aber nur als eine Miglichkeit, aus, dass diese Proportionalität wohl allgemein statfinden könnte 1).

Die Wärme bringt nun zwar in den beiden Klassen von Synaphie-Erscheinungen sehr ungleichartige Wirkungen bevor. Während die Capillarhöhe sich von 0° bis 100° un etwa ein Fünftel vermindert, wird die Beweglichkeit innerhalb derselben Gränzen beinahe auf das Fünffache erhöht, also sowohl der Intensität als der Richtung nach auf eine ganz andere Weise modificirt. Während die Veränderung dort der Temperatur beinahe proportional ist, ist sie bei der Ausslussgeschwindigkeit so ungleichförmig, daß 5° C., die in der Nähe von 0° C. um bis beschleunigen, es bei  $100^{\circ}$  nur etwa  $\frac{1}{30^{\circ}}$  thun (a. a. O., S. 224). Indessen schien der Einfluss der Temperatur auf die dynamische Synaphie für die verschiedensten Körper so nahezu übereinzustimmen, dass jenes Verhältniss zwischen ihr und der Capillarhöhe dadurch nicht merklich verändert wurde.

Einige fette Oele und andere wirklich klebrige Flüssigkeiten fügten sich zwar dieser Uebereinstimmung nicht, indem eine Temperaturerhöhung von 7°,5 auf 15° C. hinreichte, um die Geschwindigkeit um die Hälfte zu vermehren. Aber dieses ist auch bei sehr kurzen und ziemlich weiten Röhren der Fall, und rührt offenbar nur von der fortschreitenden Auflösung festerer Oeltheile her, die in niedrigeren Temperaturen in dem flüssigen Theile der bekanntlich sehr heterogenen Oele in größerer Menge suspendirt bleiben können, als in höheren Temperaturen.

Aber einige Beobachtungen von Poiseuille (Pogg. Annal., 1843, Bd. 58, S. 424 ff.) zeigen allerdings, daß jene Vermuthung nicht allgemein richtig seyn kann. Er

<sup>1)</sup> Hr. Brunner, der diese Vermuthung hestreitet, hat hier stillschweigend einen Schreibsehler corrigirt; wie sich nämlich aus meinen Tabellen und dem Zusammenhange ergiebt, verhalten sich nicht die Geschwindigkeit, sondern die Zeiten des Ausslusses von Wasser, Weingeist und Terpenthinöl wie 1,00: 2,44: 2,26, Zahlen, welche der Capillarhöhe nahe reciprok sind.

fand, dass von allen Verbindungen von Wasser und Alkohol der Weingeist von 0,93 spec. Gew. bei 10° C. die kleinste Beweglichkeit hat, welche sowohl bei einer Zuals einer Abnahme des Alkoholgehalts wiederum steigt, während die Capillarhöhe stets fällt, wenn die Concentration steigt; nämlich:

Der Faden, mit dem die beiden im Principe unstreitig verwandten Erscheinungen der statischen und dynamischen Synaphie verbunden zu seyn scheinen, ist also dadurch zerrissen, wenn nicht etwa im Weingeist, der sich übrigens auch in den Haarröhrchen sehr anomal verhält, die Diffusion störend eingreift, andere Lösungen aller Art, also auch Weingeist, bei dem Durchgange durch sehr enge Oeffnungen in ihrer Zusammensetzung, und dadurch auch in ihrer Ausflusgeschwindigkeit eine Veränderung erleiden. Es ist daher noch immer möglich, das jene Proportionalität zwischen der Ausflusgeschwindigkeit in sehr engen Röhren und der Capillarhöhe wenigstens bei den chemisch homogenen Körpern stattsinde. Hoffentlich wird diese Frage bald durch Versuche entschieden werden.

Quecksilber, das die Röhre nicht benetzt, fliest rascher aus als jede andere bis jetzt untersuchte Flüssigkeit, und zwar mit einer von der Temperatur fast unabhängigen Geschwindigkeit.

#### Der Zusammenhang der Synaphie mit anderen Kräften.

Um diesen zu erkennen müßte die Synaphie von jedem chemisch homogenen Körper eben so gut beobachtet werden, wie es jetzt mit dem specifischen Gewichte geschieht. Aber davon sind wir noch weit entfernt. Die Tabelle, die ich vor vielen Jahren (Cohäsionslehre, S. 77, und mit einigen Körpern vermehrt, Poggend. Ann., 1836, Bd. 37, S. 413) fast durchgängig nach eigenen Beobachtungen gegeben hatte, ist bis jetzt, ungeachtet der sehr großen Anzahl

der seitdem neu entdeckten Körper, nur um einen einen gen Körper, die Chlorstickstoffsäure, vermehrt worden, von der Baudrimont eine Beobachtung gegeben hat, aus der sich die Synaphie ungefähr berechnen ließe. Die Chemikerscheuen jede Messung, als die mit der Waage, und den Physiker stehen die Stoffe selten in gehöriger Reinheit zur Verfügung. Obgleich die Beobachtungen meiner Tabelle eine für die Anforderungen, die man jetzt stellen kann, nur angenäherte Genauigkeit haben und verhältnissmässig wenig chemisch homogene Körper umfassen, so ist sie bis jetzt noch die einzige Basis, auf welche man sich bei einer Vergleichung der Synaphie mit anderen Naturkräften stützen kann.

Was zuvörderst chemisch nicht homogene Körper betrifft, so enthält sie einige Beobachtungen über Lösungen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Wasser in verschiedenen Stufen der Concentration. Meine Cohäsionslehre, S. 88, und daraus Poggend. Ann., Bd. 37, S. 418, enthalten darüber eine Gleichung, welche, in die Terminologie dieser Abhandlung übersetzt, lauten würde:

$$C = A(P-1);$$

P das specifische Gewicht, A eine von der Concentration unabhängige Constante. Buys-Ballot, Poggen d. Ann., 1847, Bd. 71, S. 192, nennt diese Formel fehlerhaft, und mit vollem Rechte. Sie ist nicht nur fehlerhaft, sondern unmöglich, indem nach ihr die Größe C, welche bei dem Wasser nach den Tabellen = 5,544 ist, d. h. beinahe der höchste Werth, den überhaupt ein Körper für C hat, =0 seyn würde. Es muß natürlich

$$C - B = A(P-1)$$

heißen, wo B der dem Wasser entsprechende Werth von C ist. In diesem Falle stimmen die Beobachtungen an den oben genannten Lösungen beinahe mit der Formel überein, die in der That nichts weiter besagt, als daß die Veränderungen in C den Veränderungen des specifischen Gewichts proportional seyen, oder, was für eine bloße Annäherung damit übereinstimmt, daß sie der Menge des aufgelösten Körpers proportional werden.

Buys-Ballot giebt eine andere Formel, wobei er diese Proportionalität für S selbst, d. h. die reducirte Capillarhöhe, in Anspruch nimmt, und weist die Uebereinstimmung meiner Tabelle mit seiner Formel für Schwefel-, Salpeter-Die Uebereinstimmung würde bei eiund Salzsäure nach. ner geringen Abänderung der Constante der Formel sogar noch größer seyn. Indessen kann dieses bei der Größe der Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung durch sehr verschiedene Formeln erlangt werden, und man wird, wie ich glaube, um über die Formel zu entscheiden, neue Beobachtungen abwarten müssen. Uebrigens findet die Formel, wenigstens in dieser einfachen Gestalt, keine Anwendungen auf verdünnten Weingeist, Ameisensäure und Essigsäure, bei denen die molecularen Veränderungen des · Volumens gegen diejenigen, welche das Volumen durch die Verdünnung selbst erleidet, nicht vernachlässigt werden dürfen.

Die folgende Tabelle enthält die bis jetzt bekannten Werthe des reducirten Standes in Haarröhrchen S und des Modulus M aller chemisch homogenen Körper, also mit Ausschluß der Lösungen, bei der Temperatur von 25° C. Sie sind aus den früher angegebenen Gründen fast ohne Ausnahme nur als Annäherungen anzusehen.

In den chemischen Formeln ist H=1, N=14, C=12, S=32, P=32, Cl=35,5, O=16 genommen. Das Mischungsgewicht ist dem specifischen Gewichte des Gases proportional gesetzt.

	Formel.	Misch. Gew.	Spec. Gew.	S.	М.
Wasser	1 H² O	9	0,997	14,67	524
Terpenthinöl	H <sup>5</sup> C <sup>5</sup>	68	0,871	6,33	300
Citronenol	H8 C5	68	0,820	6,63	289
Steinöl		-	0,827	6,52	290
Nelkenöl	_	-	1,030	6,69	353
Eupion	H12 C5 ?	Ξ	0,655	5,7	220
Alkohol	1 H6 C2 O1	23	0.800	5,73	263
Acther	H10 C4 O1	37	0.716	4,77	213
Oxaläther	H5 C4 O2	73	1,093	6,05	369
Essigäther	H8 C4 O2	88	0,749	18,6	286
Benzin	H3C3	39	0,840	00,0	/ <i>596</i>

	Formel.	Misch. Gew.	Spec. Gew.	<b>S</b> .	M.
Schwefelkohlenstoff Phosphorchlorür Schwefelchlorür Arsenchlorür Zinuchlorid	½CI <sup>3</sup> P CI 8 ½CI <sup>3</sup> As ½CI <sup>4</sup> Sn ½CI <sup>4</sup> Sn	38 69 4 67 1 90 4 130 36 1	1,253 1,45 1,687 2,18 — 1,34	4,84 3,75 4,95 4,07 2,50 3,9	378 385 515 606 370
Brom		80 — 100	3,0 2,14 13,59	4,5 5,8 4,6	870 670 <b>3990</b>

Von diesen Beobachtungen ist die des Eupions nach Reichen bach; ich habe es, obgleich es kein chemisch einschen Gecher Körper ist, wegen seines geringen specifischen Gewichtes, so wie das Nelkenöl, wegen seines sehr hohen aufgenommen. Die Chlorstickstoffsäure ist nach Baudrimont's Angaben berechnet, alle diese haben offenbar nur eine Annäherung. Dasselbe gilt, und in noch höherem Mause, von den drei letzten Körpern. Das Quecksilber ist nach einigen Versuchen Guyton Morveau's mit Adhäsionsplatten von Metallen, die vom Quecksilber benetzt wurden. Sie gaben daher wahrscheinlich einen zu hohen Werth für S oder M. Der Schwesel konnte natürlich nur nach einer annähernden Reduction ausgenommen werden.

Wenn man die Körper nach der Gesammtheit ihrer Eigenschaften gruppirt, so hat das specifische oder Mischungsgewicht offenbar einen nur untergeordneten Einfluß; einander chemisch und physisch sehr nahe stehende Körper sind in diesen Beziehungen oft weit von einander getrennt. In diesem Sinn nun kann man von den beiden in der Tabelle enthaltenen Functionen der Synaphie den Werth Sals inniger mit der Natur des Körpers verbunden ansehen als M, und dieses nun als Function dieser Grundeigenschaft mit dem specifischen Gewicht. Unter übrigens gleichen Umständen steigt und fällt M mit dem specifischen Gewicht.

Der Werth S ist auch in sehr geringem Maasse von dem Mischungs- oder specifischen Volumen abhängig. Die von mir untersuchten Kohlenwasserstoffverbindungen enthielten nur kleine Beimengungen isomerer Stoffe, und hät-

ten also, wenn, bei gleicher elementarer Zusammensetzung, die Art der Verbindung einen beträchtlichen Einflus übte, große Verschiedenheiten zeigen müssen. Dieses war jedoch der Fall nicht. Es verhält sich mit der Synaphie wie mit dem specifischen Gewichte, das ebenfalls — einige Metalloxyde ausgenommen — bei isomeren Körpern nur um einige Hunderttheile verschieden wird.

Dagegen zeigt sich der Einflus der elementaren Zusammensetzung in der sehr hohen Synaphie des Wassers. Keiner der untersuchten chemisch homogenen Körper erreicht auch nur die Hälste des Werthes für S; nur Lösungen bilden einen Uebergang zwischen dem Wasser und den übrigen Körpern. Von diesen scheinen wieder die Metalle und ihre Verbindungen die kleinste Synaphie zu haben. Ein Gegensatz zwischen Wasser und Metallen ist nicht denkbar. Vielleicht verdankt das Wasser die so ungewöhnlich hohe Synaphie seinem Sauerstoffgehalte.

Zwischen Synaphie und *Elasticität* sollte man eine nahe Beziehung erwarten. Sie bezeichnen, wie man glauben sollte, verschiedene Richtungen derselben inneren Kraft. Die Beobachtungen über die Compressibilität flüssiger Körper scheinen jedoch dieser Erwartung nicht zu entsprechen.

Die Synaphie, welche unter den Cohäsionserscheinungen ganz isolirt ist, scheint dasür in einer gewissen Beziehung zur Lichtbrechung zu stehen. Cohäsionslehre, S. 91, gab ich eine kleine Tabelle über die Werthe von  $n^2 - 1$ (n das Brechungsverhältnis) und die Function der Synaphie, welche ich in dieser Abhandlung C genannt habe. Das Product beider, also  $(n^2-1)C$ , war für Wasser, einige wäßrige Lösungen und Oele noch übereinstimmend, für Alkohol, Aether und Schwefelwasserstoff jedoch beträchtlich größer oder kleiner, für Aether sogar nur halb so groß wie für den Schwefelkohlenstoff. Die Brechungskraft scheint also im Allgemeinen zu steigen, wenn die Sy-Dass die lichtbrechende Kraft mit dem Steinaphie sinkt. gen der Temperatur eben sowohl sinkt als wie die Synaphie, wurde kein Einwand gegen jene Regel seyn, da sie,

wie sich von selbst versteht, nur für gleiche Temperaturen gelten könnte. Indessen ging schon aus meinen eigenen Angaben hervor, dass wenn die Regel sich bewähren sollte. dieses nur bei der Anwendung einer bei einigen Flüssigkeiten beträchtlich werdenden Correction möglich sevn würde. und ich lehnte daher jede weitere Verfolgung der Sache ab. "so lange jener Gegensatz von Licht und Synaphie nicht besser erwiesen ist, als ich es bis jetzt vermochte. würde auch diese ganze Sache, die wohl in ein umfangreiches Werk, aber nicht in eine einzelne Abhandlung gehörte, hier gar nicht erwähnt haben, wenn nicht die Art, mit der Hr. Brunner (Poggend. Ann., Bd. 70, S. 524) davon spricht, die Meinung erregen müsste, dass ich einer Vermuthung, deren schwache Seite ich selbst dargelegt habe. mehr Bedeutung beigelegt hätte, als sie verdient. Um über diese und ähnliche Fragen zu entscheiden, müsten parallele Versuche über die optischen und cohäsiven Eigenschaften vieler chemisch reinen Flüssigkeiten angestellt werden, die dem Physiker nur an wenig Orten zu Gebote stehen.

In meiner Cohäsionslehre, S. 276, habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die flüssigen und festen Körper, als solche, in der Größe der Elasticität gar nicht sehr von einander verschieden sind. Die Massen können freilich nicht in die Länge gezogen oder gekrümmt werden, aber wenn man die Elasticität überall auf die einem allseitig gleichen Drucke widerstehende Kraft reducirt, so findet sie sich z. B. bei dem Quecksilber zwischen der des Zinns und Bleies stehend, und beim Holze, perpendicular auf die Fasern reducirt, ist sie kleiner als bei den meisten Flüssigkeiten. In der specifischen Spannkraft, d. h. dem Modulus der Elasticität durch das specifische Gewicht dividirt, kreuzen sich die Reihen der flüssigen und festen Körper noch mehr; das Blei steht tiefer als die meisten Flüssigkeiten, und das Gold unter der Ammoniaklösung. Leider ist die Elasticität des Eises noch nicht genau bekannt; auf keinen Fall ist sie der des Wassers so weit überlegen, dass dadurch die alte, in den Lehrbüchern immer noch wiederholte Angabe bestätigt würde, dass der Unterschied der festen und flüssigen Körper in der Größe der Cohäsion bestehe.

Eine der Festigkeit, dem Widerstande gegen trennende Kräfte, entsprechende Erscheinung lässt sich bei Flüssigkeiten nur unter wenigen Umständen nachweisen. Was man für Zerreissen hält, z. B. bei Adhäsionsplatten, ist beinahe nur ein Verschieben der Theile, eine Aenderung ihrer Ge-Die Flüssigkeiten sind zwar im höchsten Grade geschmeidig, aber sie besitzen eine beträchtliche Festigkeit. Zwei durch eine sehr dünne flüssige Schicht von einander getrennte Platten bedürfen bekanntlich einer sehr großen Kraft zur Trennung, und nicht selten bricht dabei ein Splitter ab, ein Beweis, dass unter gewissen Umständen die Theile der festen Körper keine größere Anziehungskraft besitzen als die Theile der Flüssigkeit gegen einander oder zu denen der festen Körper. Dass Adhäsionsplatten keinen Maassstab für die Kraft darbieten können, mit denen die slüssigen Theile an einander hängen, geht auch schon aus dem Versuche von Huygens am Barometer hervor, wobei eine 2 Meter lange Quecksilbersäule, d. h. anderthalb Atmosphären über den Luftdruck, nicht hinreichten, das Quecksilber von der inneren Kuppe der Röhre abzureissen, wenn die Seitenwände der Röhre ein Zusammenziehen der Säule nicht gestatteten (s. a. a. O. S. 117). Aehnliches hat neuerlich Donny bei benetzbaren Flüssigkeiten, nur freilich in weit geringerer Stärke, nachgewiesen. Dass diese Kraft der Cohärenz, ungeachtet ihrer Intensität gar keine Rolle bei den der Synaphie angehörigen Erscheinungen spielt, rührt davon her, dass hier die Theile entweder gar nicht von einander getrennt werden, oder nur in einer als unendlich klein anzunehmenden Fläche.

Nach den i. J. 1834 bekannten Beobachtungen habe ich wahrscheinlich zu machen gesucht (a. a. O. S. 492), und die neueren Untersuchungen haben darin nichts geändert, dass die Cohärenz der festen Körper auf gleiche Bruchflächen reducirt, und dadurch unabhängig gemacht von der durch die Beobachtungsweise modificirten Geschwindigkeit,

dieselbe Reihefolge, ja beinahe dasselbe Verhältnis beobachten, wie die Spannkräfte. Es giebt keine Erscheinung welche diesen Satz auch für flüssige Körper bewiese, aber auch keine, welche ihm widerspräche.

Zwischen flüssigen und festen Körpern besteht der Unterschied also nicht in der Größe der Elasticität, wahrcheinlich auch nicht in der Kraft, mit der sie der Trennung der Theile widerstehen, sondern bloss in der Verschiebbarkeit der Theile. Diese Verschiebbarkeit ist nach meiner Meinung das Resultat der Gleichheit der Anziehungs - oder Molecularkraft nach allen Richtungen. Auf der Ungleichheit dieser Kraft, auf ihrer Abhängigkeit von der Richtung im Körper beruht die Krystallisationskraft, und dadurch auch die Structur, die Form und die Festigkeit der starren Körper. Die wesentliche Eigenschaft der starren Körper ist die Abhängigkeit dieser Kraft von der Richtung, die wesentliche Eigenschaft der flüssigen, die Unabhängigkeit derselben. In strengem Sinne genommen, giebt es keine andern amorphen Körper als die flüssigen und gasförmigen. alle starren Körper sind auch krystallinisch. schauung von dem Charakter der Aggregatzustände bildet die Grundlage meiner ganzen Cohäsionslehre, und obgleich vielfach angegriffen, erscheint sie mir noch jetzt in demselben Lichte. Ich werde sehr bald Gelegenheit haben auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

II. Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedpunkt einiger Flüssigkeiten:

von Hermann Kopp.

(Schluss von Seite 62.)

Fuselalkohol (Kartoffelfuselöl; Amyloxydhydrat; C10 H12 O2).

54) Fuselalkohol, welcher schon einmal derselben Reinigungsmethode unterworfen worden war, wurde nochmals wiederholt mit Wasser gewaschen und dann destillirt; es wurde besonders aufgefangen, was überging, als ein mit der Kugel in der Flüssigkeit befindliches Thermometer sehr constant zwischen 131°,8 und 132°,2 schwankte, mit der Kugel im Dampf zeigte das Thermometer 131°,3 (diese Temperaturbestimmungen sind unmittelbar, weder für herausragende Röhre noch für den B.St. corrigirte). 0,3570 dieses Destillats erhielt ich bei der Analyse 0,8857 Kohlensäure und 0,4390 Wasser, das ist:

	Gefunden.	Berechnet nach C10 H12 O2
Kohlenstoff	67,67	68,18
Wasserstoff	13,66	13,64
Sauerstoff	18,67	18,18.

55) Die Siedepunktsbestimmung machte ich erst über ein halbes Jahr später, während welcher Zeit die Flüssigkeit in einem zugeschmolzenen Glaskolben aufbewahrt worden war. Es zeigte Thermometer 6:

		Corr. f. d. Scale.	Reduc. auf 760mm B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit			
<b>xuerst</b>	1280,0	129°,9	130°,6
langsam steigend bis wo eben noch die Kugel mit	128 ,8	130 ,7	131 ,4
Flüssigkeit bedeckt war;			
mit der Kugel halb im Dampf mit der Kugel ganz im Dampf,	128 ,7	130 ,6	131 ,3
volikemmen constant	128 ,5	130 ,4	ا, 131

Der (corr.) B. St. bei diesen Beobachtungen war 742,3. Ich muss 131°,1 als den Siedepunkt des Fuselalkohols für 760<sup>mm</sup> B. St. betrachten, wie er aus diesen, mit aller Sorgsalt angestellten, Beobachtungen folgt. Aber dieses Resultat stimmt wenig mit denjenigen, welche ich bei der Rectification (vergl. 54) und in früheren Versuchen mit reinem Fuselalkohol gefunden hatte, und mit den von andem Beobachtern erlangten. Es beobachteten:

	(	uncorr.) B. St.		Reducirt auf 760== B.St.	
Cahours	132°	760 <b>~~</b>		1320	
Kopp (früher)	133	751	(Platin zugegen)	133 ,3	
Rieckher	134	?		•	

Bei allen diesen Bestimmungen tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit, aber bei keiner derselben ist die Correction für die herausragende Thermometerröhre vorgenommen, die bei einem so hoch liegenden Siedpunkt (ist anders das Thermometer nicht sehr klein) jedenfalls bedeutend ist.

56) Die Ausdehnung des Fuselalkohols habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 6 und Dilatometer F.

No.	Temp.	Scheinb. Vo	lum.	No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
1	110,6	3703,9		8	54°,6	3854,8	_
2	16,2	3719,1	1	9	55 ,6	3857,8	+
3	18,6	3726,9	1	10	76,4	3942,7	<u> </u>
4	21,6	3736,6	ı	11	77,2	3945,1	+
5	39 ,0	3795,8	- 1	12	77 ,9	3949,5	<u> </u>
6	47,5	3828,2	-	13	78,7	3952,7	1 +
7	49.3	3834,0	+1	14	81.5	3964.6	4

Mit einer kleineren Quantität Fuselalkohol wurde weiter beobachtet:

15	78°,9	3749,1	<b> </b> -	19	118°,1	3934.4	_
16	83 ,8	3770,5		20	120 ,4	3946,2	+
17	85 ,1	3774,8	+	21	120 ,6	3947,8	·
18	86 ,0	3778,0	1 + 1	22	123 ,8	3965.7	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10

bis 14; und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 21, 17 und 20 und 18 und 22, so findet man für das scheinbare Volum des Fuselalkohols in Dilatometer F die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3666, 4 + 3,2017 t + 0,0015547 t^2 + 0,000050162 t^3$$
 oder das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00087326 t + 0.00000042404 t^2 + 0.000000013682 t^3$$
 (1)  
(Lgg. 0.94114 - 4 0.62741 - 7 0.13614 - 8)

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinb	Scheinbares Volum		
	- vp.	beobacht,		berechn.		T cusp.	beobacht.		berechn.
1	110,6	1,01023		1,01020	8	54°,6	1,05139	_	1,05117
2	16,2	1,01437		1,01432	9	55 ,6	1,05220	+	1,05221
3	18,6	1,01650		1,01648	10	76 ,4	1,07536	-	1,07529
4	21,6	1,01915		1,01920	111	77,2	1,07601	+	1,07622
5	39,0	1,03529	-	1,03551	12	77,9	1,07721	-	1,07707
6	47,5	1,04413	-	1,04391	13	78 ,7	1,07809	+	1,07802
7	49,3	1,04571	+	1,04572	14	81,5	1,08133	1+	1,08140

## Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechn.
15 (-) und 19 (-) 16 (-) - 21 (-)		1,08421	1,13155 1,13519	
17 (+) - 20 (+) 18 (+) - 22 (+)			1,13511 1,14094	1,13517 1,14057

# 57) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 8 und Dilatometer G:

No.	Temp.	Scheinb. V	olum.	No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
1	16°,4	3907,3		7	54°,5	4049,3	_
2 3	18 ,8 21 ,5	3915,2 3925,3		8 9	55 ,6 78 ,5	4053,2 4152,4	<u> +</u>
4 5	22 ,6 47 ,1	3928,7 4020,3	_	10 11	79 ,7 82 ,2	4156,9 4169,6	+
6	50 ,9	4034,3	+	12	83 ,6	4175,4	+

Mit einer kleineren Quantität Fuselalkohol wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb.	Vol.	No.	Temp.	Scheinb	. Vol
13 14 15 16	86°,0 89 ,9 92 ,6 93 ,2	3926,5 3942,2 3956,7 3958,3	1+1+	17 18 19 20	123°,9 124 ,8 128 ,8 130 ,9	4118,9 4123,8 4147,2 4158,9	+ +

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 17, 14 und 18, 15 und 19 und 16 und 20, so findet man für das scheinbare Volum des Fuselalkohols im Dilatometer G die Formel:

 $\mathfrak{V}=3850,3+3,4356\ t+0,000973\ t^2+0,000053420\ t^3$  oder das Volum bei  $0^\circ=1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00089230 t + 0,00000025271 t^2 + 0,000000013874 t^3$$
 (2) (Lgg. 0,95051 - 4 0,40262 - 7 0,14221 - 8).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Тетр.	Scheinbares Volum		No. Temp.	Scheinbares Volum				
		beob.		berechn			beob.		berechn.
1	16°,4	1,01480		1,01476	7	54°.5	1,05168	_	1.05163
2	18,8	1,01686		1,01696	8				1,05277
3	21,5	1,01948		1,01944	9	78,5	1,07846		1,07831
4	22 ,6	1,02036		1,02046	10	79,7	1,07963	+	1,07975
5	47,1	1,04415	_	1,04404	11	82,2	1,08293	<u>.</u>	1,08277
6	50,9	1,04779	+	1,04790	12	83 ,6	1,08443	+	1.08448

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei wie		zu	
	<b></b>		beobacht,	berechn.
13 (-) und 17 (-) 14 (+) - 88 (+) 15 (-) - 19 (-) 16 (+) - 20 (+)	89 ,9 - 124 ,8 92 ,6 - 128 ,8	1,09234 1.09582	1,14266 1.14858	1,14227 1.14876

58) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers F, für das wahre Volum des Fuselalkohols die Formel:

$$V = 1 + 0,00089707 t + 0,00000044483 t^{2} + 0,000000013692 t^{3}$$
 (1)  
(Lgg. 0,95282 - 4 0,64819 - 7 0,13646 - 8).

und die Formel 2, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers G:

$$V = 1 + 0,00091678 \iota + 0,00000027456 \iota^2 + 0,000000013880 \iota^3$$
 (II)  
(Lgg. 0,96226 - 4 0,43864 - 7 0,14239 - 8)

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00090692 t + 0,00000035970 t^2 + 0,000000013786 t^3$$
 (111)   
( $L_{gg}$ .  $0,95757 - 4$   $0,55594 - 7$   $0,13944 - 8$ ).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für den Fuselalkohol:

Tem-	VV	ahres Vol		Tem-			
perat.	I.	IL.	III(Mittel)	perat.	I.	II.	III (Mitt.)
0•	1,00000	1,00000	1,00000	70°	1,06968	1,07028	1,06998
5	1,00449	1,00459	1,00454	75	1,07556	1,07616	1,07586
10	1,00902	1,00921	1,00911	80	1,08163	1,08221	1,08192
15	1,01361	1,01386	1,01373	85	1,08787	1,08843	1,08815
20	1,01823	1,01856	1,01840	90	1,09431	1,09485	1,09458
25	1,02292	1,02331	1,02311	95	1,10097	1,10147	1,10122
30	1,02768	1,02812	1,02790	100	1,10785	1,10831	1,10808
35	1,03253	1,03303	1,03278	105	1,11494	1,11536	1,11515
40	1,03747	1,03800	1,03773	110	1,12228	1,12263	1,12245
45	1,04252	1,04308	1,04280	115	1,12986	1,13017	1,13001
50	1,04767	1,04827	1,04797	120	1,13772	1,13794	1,13783
55	1,05297	1,05356	1,05327	125	1,14582	1,14597	1,14589
60	1,05838	1,05900	1,05869	130	1,15422	1,15431	1,15426
65	1,06395	1,06456	1,06425	135	1,16290	1,16291	1,16290

59) Das specifische Gewicht des Fuselalkohols fand ich (vergl. 26):

Frühere Beobachtungen ergaben:

Nach meiner neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Fuselalkohols

## Aether (Aethyloxyd; C, H, O oder C, H, O, O.).

60) Käuflicher Aether wurde mit Kalkmilch und dam wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium zusammengebracht, davon abgegossen und rectificirt. Das Thermometer 6 zeigte bei der Rectification im Anfang des Siedens 34°,8 bis 35°,0 schwankend; es stieg allmälig zitternd bis 35,9; im Dampf zeigte es 34°,4. Ich liefs jetzt abkühlen, und gab zu dem Rückstand eine neue Portion der zu rectificirenden Flüssigkeit; jetzt erfolgte bei 38°,8 stoßweises Kochen. Nachdem neues reines Platinblech in die Flüssigkeit gebracht war, kochte sie bei 35°,0 ruhig: allmälig stieg der Siedepunkt bis 36°,7, aber auch jetzt zeigte das Thermometer mit der Kugel im Dampf 34°,4. (Diese Beobachtungen sind umnittelbare, uncorrigirte.)

0,3153 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,7543 Kohlensäure und 0,3832 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C, H, O.
Kohlenstoff	64,47	64,87
Wasserstoff	13,50	13,51
Sauerstoff	22,03	21,62.
	_	

61) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 741<sup>mm</sup>,7, zeigte Thermometer 6:

mit lan Warrel to lan your to the		Reduc. auf 760mm B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit stets schwankend	35°,0 bis 35°,4	35,7 bis 36,1
mit der Kugel im Dampf, ganz con- stant	34,2	34,9.

Eine Correction für die herausragende Thermometerröhre war nicht nöthig. Nach diesen Beobachtungen ist also der Siedepunkt des Aethers für 760<sup>mm</sup> B. St. 34°,9. Frühere Beobachtungen, wo die Thermometerkugel in die Flüssigkeit tauchte, ergaben:

	(uncorr.	) B. St.	Red. auf 760mm B. St.
Dumas und Boullay	$34^{\circ}$	745 <sup>mm</sup>	34,6
Gay-Lussac	35 ,7	760	35,7
Pierre	35 ,5	<b>756</b>	35,7.

<sup>-</sup> 62) Die Ausdehnung des Aethers habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt:

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer D.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	00,0	4689,0	8	20 ,9	4840,4
<b>2</b>	4,9	4722,0	9	22 ,2	4850,4
3	6,4	4732,5	10	27,2	4889,2
4	10,6	4762,4	11	30 ,8	4918,5
5	14,4	4790,6	12	31 ,3	4921,9
6	15,6	4800,2	13	32 ,4	4932,1
7	19,2	4826,6		,	·   -

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 bis 9, und aus 10 bis 13, so erhält man für das scheinbare Volum des Aethers in Dilatometer D die Formel:

$$\mathfrak{V} = 4688,7 + 6,6774 t + 0,031026 t^2 - 0,00018352 t^3$$

oder das Volum bei 0°=1 gesetzt:

$$v = 1 + 0,00142417 t + 0,0000066171 t^2 - 0,000000039141 t^3$$
 (1) (Lgg. 0,15356 - 3 0,82067 - 6 0,59263 - 8).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
	zemp.	beobacht.	berechn.		2 omp	beobacht.	berechn.
1 2 3 4 5 6 7	0°,0 4 ,9 6 ,4 10 ,6 14 ,4 15 ,6 19 ,2	1,00006 1,00710 1,00934 1,01572 1,02173 1,02378 1,02941	1,00000 1,00714 1,00937 1,01579 1,02176 1,02368 1,02950	8 9 10 11 12 13	20°,9 22 ,2 27 ,2 30 ,8 31 ,3 32 ,4	1,03235 1,03449 1,04276 1,04901 1,04974 1,05191	1,03230 1,03443 1,04285 1,04900 1,04986 1,05176

43) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer A.

No.	Temp.	Scheinb. Vol	um. No.	Тетр.	Scheinb. Volum.
1	00,0	6188,4	6	15°,7	6335,4
${f 2}$	6,0	6241,9	7	19 ,4	6368,9
3	6,8	6248,8	8	21 ,0	6387,8
4	10 .8	6287,4	9	22 ,3	6400,1
5	14,6	6322,6	1	,	

Mit einer kleineren Quantität Acther wurde weiter beobachtet:

No	).	Temp. Scheinb. Volum			No.	Temp.	Scheinb. Volum.		
1	1	20°,6 22 ,0 23 ,0	6229,7 6244,3 6254,5		13 14 15	30°,8 31 ,6 33 ,0	6335,2 6343,5 6357,6		

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 bis 9, und aus den Combinationen 10 und 13, 11 und 14, 12 und 15, so findet man für das scheinbare Volum des Aethers in Dilatometer A die Formel:

 $\mathfrak{B} = 6186.9 + 9.2161 t + 0.001987 t^2 + 0.00057535 t^3$ oder das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00148963 t + 0.00000032116 t^2 + 0.000000092995 t^3$$
 (2) (Lgg. 0.17308 - 3 0.50673 - 7 0.96846 - 8).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Тетр.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		neob,	berechn			beob.		berecho.
1 2 3 4 5	0°,0 6,0 6,8 10,8 14,6	1,00024 1,00889 1,01001 1,01624 1,02193	1,00000 1,00897 1,01018 1,01625 1,02211	7 8 9	15°,7 19 ,4 21 ,0 22 ,3	1,02400 1,02942 1,03247 1,03446		1,02383 1,02970 1,03228 1,03441

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	2	eu .	
	201		beobachtet	berechnet	
10 und 13 11 - 14	20°,6 und 30°,8 22 ,0 - 31 ,6	1,03164 1,03392	1,04911 1,05034	1,04890 1,05032	
12 - 15	23,0 - 33,0	1,03556	1.05263	1.05285	

64) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers D, für das wahre Volum des Aethers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0.00144714 \ t + 0.0000066498 \ t^2 - 0.000000038989 \ t^3$$
 (I)   
(Lgg.  $0.16051 - 3 \quad 0.82281 - 6 \quad 0.59094 - 8$ ).

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers A:

$$V = 1 + 0.00151338 t + 0.00000035653 t^2 + 0.000000093003 t^3$$
 (11) (Lgg. 0.17995 - 3 0.55210 - 7 0.96849 - 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0.00148026 t + 0.00000350316 t^2 + 0.000000027007 t^3$$
 (III) (Lgg.  $0.17034 - 3$   $0.54446 - 6$   $0.43147 - 8$ )

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für den Aether:

Temp.	W	ahres V	olum.	Temp.	VVahres Volum			
	ī.	17.	III (Mitt)		I.	11.   III (Mitt.). 1,03115   1,03122		
00	1,00000	1,00000	1,00000	20°	1,03129	1,03115	1,03122	
5	1,00740	1,00759	1,00750	25			1,03962	
10	1,01510	1,01526	1,01518	30	1,04834	1,04823	1,04829	
15	1,02308	1,02309	1,02308	35	1,05713	1,05740	1,05726	

Frühere Bestimmungen der Ausdehnung des Aethers, welche den meinigen vergleichbar sind, rühren her von Muncke und von Pierre. 1 Volum Aether bei 0° erfüllt

•	bei 20°	bei 35°
nach meiner Formel III	1,03122	1,05726
nach Pierre's Formel 1)	1,03153	1,05757
nach Muncke's Formel 2)	1,03048	1,05520.

Es zeigt sich hier eine sehr befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten von Pierre und den meinigen.

65) Das specifische Gewicht des Aethers fand ich:

Im Mittel 0,72895 für 6°,9; d. i. reducirt: 0,73658 für 0°.

Frühere Bestimmungen des specifischen Gewichts sind 3):

- 1) Am angeführten Orte, S. 362. Pierre's Formel ist: V=1+0,0015132447950619 t-0,000002359182881 t<sup>2</sup> -t-0,00000004005124 t<sup>3</sup>.
- 2) Gehler's VVörterbuch, Bd. 10, S. 925. Muncke's Formel ist: V=1+0,00150268 t+0,000000255214 t<sup>2</sup>-0,00000015783 t<sup>3</sup> +0,000000004166 t<sup>4</sup>.
- Gay-Lussac's Angabe besieht sich auf Wasser von der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums als Einheit.

Dumas u. Boullay: 0,713 für 20°; d. i. reduc.: 0,7341 für 0° Pierre: 0,7358 - 0; - - 0,7358 - -Gay - Lussac 0,7119 - 24,8; - - 0,7400 - -Muncke 0,733 - 12,5; - - 0,7468 - -

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Aethers (für die Formel C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O)

bei 0° 50,233 (für A. G. H=1) od. 627,90 (für A. G. O=100) bei 34°,9 53,099 - - - - - 663,73 - - - - -

## Aldehyd (Acetyloxydbydrat; C4H4O2).

66) Die Untersuchung der Eigenschaften des Aldehyds wird dadurch erschwert, dass dieser Körper mit Begierde Sauerstoff anzieht, und dass er, in verschlossenen Gesässen aufbewahrt, bald in polymere Modificationen von anderen Eigenschaften übergeht. Es muss deshalb die Untersuchung mit ganz frisch bereitetem Aldehyd vorgenommen werden. Hr. Guckelberger, welcher in dem hiesigen Laboratorium eine größere Menge Aldehyd darstellte, war so gefällig, mich mit einer zur Untersuchung hinreichenden Quantität zu verschen. Dieses Aldehyd war bereitet durch Zersetzung von frisch (nach Liebig's Vorschrift) dargestelltem Aldehydammoniak; es war dazu auf 2 Theile Aldehydammoniak, die in ihrem gleichen Gewicht Wasser gelöst waren, eine erkaltete Mischung aus 3 Th. Schwefelsäurehydrat und 4 Th. Wasser genommen worden. Das Destillat wurde sogleich über sein gleiches Volum Clorcalcium rectificirt, bei einer Temperatur, die 30° nicht überstieg, und die jetzt erhaltene Flüssigkeit während 12 Stunden wiederum mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammenstehen lassen, und dann bei derselben gelinden Temperatur ab-Letztere Rectification wurde früh Morgens vorgenommen; unmittelbar darauf begann ich die folgenden Bestimmungen zu machen, die so ununterbrochen fortgesetzt wurden, dass an demselben Tage noch die Untersuchung beendigt war.

Hr. Guckelberger erhielt bei der Analyse der hier angewandten Flüssigkeit von 0,308 Substanz 0,612 Kohlensäure und 0,258 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C4H4O2.
Kohlenstoff	54,18	54,54
Wasserstoff	9,31	9,09
Sauerstoff	36,51	36,37.

67) Bei der Siedepunktsbestimmung stieg Thermometer 6, mit der Kugel in der Flüssigkeit befindlich, bis 26°,7; erst bei dieser Temperatur trat Sieden ein (nicht vom Platin, sondern von einer Stelle des Glasgefäses aus), und in demselben Augenblick sank das Thermometer auf 22°,0, und hielt sich hier zitternd sehr constant. Nachdem das Sieden einmal angefangen hatte, sah man keine Entwicklung von Dampfblasen, obgleich die Flüssigkeit sehr rasch überdestillirte; das Sieden ging nur von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, nicht vom Platin oder vom Glase. — Es zeigte also das Thermometer 6:

Reduc. auf 760mm B St

mit der Kugel in der Flüssigkeit, zitternd, constant: 22°,0 23,0 mit der Kugel im Dampf, ganz constant 19,8 20,8.

Der (corr.) B.St. war nämlich 733<sup>mm</sup>,9. Der Siedepunkt des Aldehyds liegt hiernach für 760<sup>mm</sup> B.St. bei 20°,8. — Eine Correction für die herausragende Thermometerröhre war unnöthig.

[Liebig beobachtete (Thermometerkugel in der Flüssigkeit, B.St.?) 21°,8.

68) Die Ausdehnung des Aldehyds untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 8 und Dilatometer B:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb, Volum.		
1 2 3 4 5	0°,0 1,7 6,4 8,4 12,6	3625,0 3632,8 3659,4 3671,3 3697,4	6 7 8 9	15°,4 17 ,5 18 ,5 21 ,2	3715,0 3728,5 3733,7 3751,4		

Da die Beobachtungen sich bier nur über ein kleines Temperaturintervall erstrecken, so genügt es, die Interpolationsformel nur bis zur zweiten Potenz von t zu nehmen. Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6 und aus 7 bis 9, so findet man für das scheinbare Volum des Aldehyds in Dilatometer B die Formel:

```
\mathfrak{B} = 3623.8 + 5.5330 t + 0.023462 t^2
oder, das Volum bei 0^{\circ} = 1 gesetzt:
v = 1 + 0.0015268 t + 0.0000064743 t^2 \dots (1 (Lgg. 0.18379 - 3 0.81119 - 6)
```

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
110.	Temp.	neob.	berechn.		Тольр.		berechp.
1 2 3 4 5	6,4 8,4	1,00033 1,00248 1,00982 1,01311 1,02031	1,00000 1,00262 1,01004 1,01329 1,02027	7 8 9	17 ,5 18 ,5	1,02517 1,02889 1,03033 1,03521	1,02870

69) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer G.

No.	Temp.	Scheinb. Volu	m. No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1 2 3 4 5	0°,0 1,6 6,0 8,2 12,5	3926,3 3935,5 3962,7 3976,4 4005,2	6 7 8 9	15°,4 17 ,6 18 ,5 21 ,2	4024,8 4039,9 4045,7 4065,6	

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6 und aus 7 bis 9, so findet man für das scheinbare Volum des Aldehyds im Dilatometer G die Formel:

```
\mathfrak{B} = 3926.0 + 5.9522 t + 0.029047 t^2

oder, das Volum bei 0^{\circ} = 1 gesetzt:

v = 1 + 0.0015161 t + 0.0000073987 t^2 \dots \dots (2)

(Lgg. 0.18073 - 3 0.86915 - 6)
```

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinba	res Volum	No.	Temp.	Scheinba	res Volum
	Totapi	beob.	berechn.		z onzp.	beob.	berechn.
1	0°,0	1,00008	1,00000	6	150,4	1,02517	1,02510
2	1,6	1,00242	1,00245	7	17,6	1,02901	1,02897
3	6,0	1,00935	1,00937	8	18,5	1,03059	1,03058
4	8,2	1,01284	1,01293	9	21,2	1,03556	1,03547
5	12,5	1,02017	1,02011				1

70) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers B, für das wahre Volum des Aldehyds den Ausdruck:

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers G:

Das Mittel aus beiden ist:

Folgende Tabelle giebt die Endresultate der beiden Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Aldehyd:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.			
	1.	II.	III. (Mitt.)		I.	H.	III. (Mitt.)	
00	1,00000	1,00000	1,00000	15°	1,02475	1,02478	1,02476	
			1,00790	20	1,03366	1,03378	1,03372	
10	1,01617	1,01615	1,01616					

71) Das specifische Gewicht des Aldehyds fand ich: mit App. I: 0,79442 für 5°,1; d. i. reducirt: 0,80090 für 0°
- II: 0,79388 - 5 ,6; - - 0,80094 - -

Im Mittel 0,80092.

#### Früher fand

Liebig: 0,79 für 18°; d. i. reducirt: 0,813 bei 0°.

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Aldehyds: bei 0° 54,936 (für A.G. H=1) od. 686,70 (für A.G. O=100) bei 20,8 56,867 - - - - - - 710,83 - - - - - -

#### Aceton (C3H3O oder C6H6O2).

72) Aceton bereitete ich durch Destillation von entwässertem essigsaurem Natron. Das Destillat wurde wiederholt mit Aetzkalk digeriren gelassen, und abdestillirt, bis Aetzkalk, in ganzen Stücken zugesetzt, sich nicht mehr darin veränderte.

0,3613 der bei der letzten Rectification erhaltenen und zu den folgenden Versuchen angewandten Substanz gaben mir bei der Analyse 0,8185 Kohlensäure und 0,3385 Wasser, d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O.
Kohlenstoff	61,78	62,07
Wasserstoff	10,41	10,34
Sauerstoff	27,81	27,59.

73) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 748-3, zeigte Thermometer 6:

corr. f. d. Reduc. auf Scala 760mm B. St.

mit der Kugel in der Flüssigkeit, zitternd 56°,0 56,1 56,5 - - - im Dampf, constant 55,8 55,9 56,3.

Nach diesen Beobachtungen ist also der Siedepunkt des Acetons für 760<sup>mm</sup> B.St. 56°,3. — Liebig beobachtete (Thermometerkugel in der Flüssigkeit und ohne Correction für die herausragende Thermometerröhre) 55°,6 für ? B.St.

74) Die Ausdehnung des Acetons habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer G.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
,	0,0	3892,0	8	250,1	4026,5	
2	3,8	3909,5	9	29,1	4050,6	i
3	7,3	3928,5	10	31,4	4064,2	1
4	9,0	3938,4	11	34 ,8	4083,4	i
5	10 ,9	3948,5	12	41,9	4127,8	l _
6	18,2	3988,8	13	47,7	4164.9	1 +
7	20,6	4001,9			,-	١.

Mit einer kleineren Menge Aceton wurde weiter beobachtet:

Ninmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 11, und aus 12, 13 und den Combinationen 14 und 16, und 15 und 17 (vergl. 22), so findet man für das scheinbare Volum des Aceton in Dilatometer G die Formel:

 $\mathfrak{B} = 3890.8 + 5.1824 t + 0.0090348 t^2 + 0.000048609 t^3$  oder, das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		
110.	Temp.	beob.	berechn.	110.	тешр.	beob.		berechn.
1 2 3 4 5 6	0°,0 3,8 7,3 9,0 10,9 18,2 20,6	1,00031 1,00481 1,00969 1,01223 1,01483 1,02519	1,00000 1,00509 1,00984 1,01219 1,01482 1,02509	9 10 11 12 13	25°,1 29 ,1 31 ,4 34 ,8 41 ,9 47 ,7	1,03488 1,04107 1,04457 1,04950 1,06091 1,07045	_	1,03509 1,04104 1,04450 1,04969 1,06081 1,07017

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu		
			beobacht.	berechnet.	
14 (—) und 16 (—) 15 (+) — 17 (+)	44°,2 und 52°,8 48,9 - 60,9	1,06449 1,07214	1,07867 1,09249	1,07864 1,09255	

75) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 6 und Dilatometer E.

(Bei 0° hatte sich die Flüssigkeit ganz in die Dilatometerkugel zurückgezogen.)

No.	Temp.	Scheinbares Volum	n. No.	Temp.	Scheinbares Volum.
1	3°,9	4689,6	6	20°,4	4797,7
2	6,6	4708,4	7	25 ,2	4830,0
3	8,8	4721,2	8	29 ,3	4859,9
4	10,7	4733,9	9	31 ,9	4877,0
5	18,2	4783,0	10	36 ,2	4907,7

Mit einer kleineren Quantität Aceton wurde weiter beobachtet:

Ninmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 7, aus 8 bis 10 und aus den Combinationen 11 und 14, 12 und 15, und 13 und 16, so findet man für das scheinbare Volum des Acetons in Dilatometer E die Formel:

 $\mathfrak{B} = 4666,3 + 6,1430 \ t + 0,0132187 \ t^3 + 0,000049007 \ t^3$  oder, das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00131646 t + 0.0000028328 t^2 + 0.00000000105024 t^3$$
 (2) (Lgg. 0.11941 - 3 0.45222 - 6 0.02129 - 8)

Die Resultate dieser Formel wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Тетр.	Scheinb	ares Volum	No	Temp.	Scheinbares Volum		
	топр.	beob.	berechn	110.	1	beob.	berechn.	
1	30,9	1.00499	1.00517	6	200.4	1.02816	1,02813	
2	6,6	1,00902	1,00881	7	25,2	1,03508	1,03514	
3	8,8	1,01176	1,01181	8	29,3	1,04149	1,04126	
4	10,7	1,01449	1,01442	9	31,9	1,04515	1,04521	
5	18,2	1,02511	1.02496	10	36 .2	1,05173	1.05187	

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	beobacht.	berecho.
11 (-) und 14 (-) 12 (-) - 15 (+) 13 (+) - 16 (+)	36,8 - 56,5	1,05280	1,08513	1,08532

76) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers G, für das wahre Volum des Acetons den Ausdruck:

$$V = 1 + 0.00135645 t + 0.0000023547 t^2 + 0.0000000125502 t^3$$
 (1) (Lgg. 0.13240 - 3 0.37194 - 6 0.09865 - 8)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers E:

$$V=1+0.00133974\ t+0.0000028634\ t^2+0.0000000105683\ t^3$$
 (11) (Lgg.  $0.12702-3$   $0.45688-6$   $0.02400-8$ ).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0.00134810 t + 0.0000026090 t^2 + 0.0000000115592 t^3$$
 (III) ( $Lgg$ .  $0.12972 - 3$   $0.41647 - 6$   $0.06293 - 8$ ).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Ver-

suchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Aceton:

Тетр.	V	ahres V	olum.	Temp.	Wahres Volum.			
Tubp.	ī.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)	
00	1,00000	1,00000	1,00000	35°	1,05090	1,05085	1,05087	
5	1,00684	1,00677	1,00680	40	1,05883	1,05885	1,05884	
10	1,01381	1,01370	1,01375	45	1,06695	1,06705	1,06700	
15	1,02092	1,02078	1,02085	50	1,07528	1,07547	1,07538	
20	1,02817	1,02804	1,02810	55	1,08381	1,08410	1,08396	
25	1,03558	1,03545	1,03551	60	1,09258	1,09297	1,09278	
30	1,04315	1,04306	1,04310		'			

77) Das specifische Gewicht des Acetons fand ich:

mit App. I: 0,79942 für 13°,9

- - II: 0,79948 - -

Im Mittel 0,79945 für 13°,9; d. i. reduc.: 0,81440 für 0°.

Früher fand

Liebig: 0,7921 für 18°; d. i. reducirt: 0,8111 für 0°.

Nach meiner Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Acetons (für die Formel C<sub>3</sub> H<sub>3</sub> O):

bei 0°: 35,609 (für A. G. H=1) od. 445,11 (für A.G. O=100) - 56°,3: 38,680 - - - - - 483,50 - - - - -

## Benzol (Benzin; C12 H6).

78) Benzol bereitete ich, ganz nach Mitscherlich's Vorschrift, durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Benzoësäure mit 3 Th. gelöschten Kalks; das übergegangene Benzol stellte ich mit festem Aetzkali zusammen, goßes dann davon ab und rectificirte es im Wasserbad. Bei dieser Rectification zeigte Thermometer 7:

Corr. f. d. Scale. Red. auf 760mm B.St.

80,8

mit der Kugel im Dampf 80°,1

80,5

Der (corr.) B.St. war nämlich 750<sup>mm</sup>,6. Die Beobachtung wurde an zwei verschiedenen Portionen Flüssigkeit mit ganz gleichem Resultat gemacht.

Von 0,2615 des Destillats erhielt ich bei der Analyse 0,8814 Kohlensäure und 0,1825 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C12 H4.
Kohlenstoff	91,92	92,31
Wasserstoff	7,76	7,69.

79) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corr.) B.St. 752<sup>mm</sup>,0, zeigte Thermometer 6:

corr. f. d. Reduc. auf Scale. 760<sup>mm</sup> B. St.

mit der Kugel in der Flüssigkeit schwankend 80°,6 bis 81,1 81,0 bis 81,5 81,3 bis 81,8 mit der Kugel im Dampf, ganz constant 79,7 80,1 80,4.

Nach diesen Beobachtungen ist der Siedepunkt des Benzols für 760<sup>mm</sup> B.St. 80°,4. — Mitscherlich beobachtete (Thermometerkugel in der Flüssigkeit, und wohl ohne Correction für die herausragende Thermometerröhre) 86° für? B.St.

80) Die Ausdehnung des Benzols untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer F:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	110,4	3711,5	6	26°,5	3778,2	11	53°.6	3905,7 +
2	12,6	3716,9	7	37,0	3826,0 -	12	57,6	3926,5 —
3	15,9	3730,5	8	41 ,1	3845,9 +	13	58,8	3932,3 +
4	20 ,2	3750,0	9	41,2	3846,4	14	62,3	3950,9 +
5	23,4	3764,0	10	51 ,9	3898,0 -			

Mit einer kleineren Quantität Benzol wurde weiter beobachtet:

15	50°,5   3742,7   -	-  18	56°,6  3770,9 +	21	80°,4   3892,5
16	50 ,8  3743,8 -	<del> </del> 19	76 ,1  3870,1	22	81 ,0 3896,1+
17	54 ,3  3761,4 -	<b>-  20</b>	56°,6  3770,9 +   76 ,1  3870,1 -   77 ,5  3876,6 +	23	81 ,4   3897,4 +

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis 14, und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 20, 17 und 21, 18 und 22, 17 und 21, und 18 und 23, so findet man für das scheinbare Volum des Benzols in Dilatometer F die Formel:

 $\mathfrak{B} = 3662.8 + 4,2036 t + 0,0047801 t^2 + 0,000029344 t^3$ oder das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00114763 t + 0,0000013050 t^2 + 0,0000000080112 t^3$$
 (1)  
(Lgg. 0,05980 = 3 0,11562 = 6 0,90370 = 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

N	١	Temp.	Scheinbares Volum		Volum	No.	Temp.	Scheinbares Volum		
	<u>.                                    </u>	Temp.	beob.		berechn		тошър.	beob.		berechn.
	1	110,4	1,01330		1,01326	8	410,1	1,04999	+	1,04993
	2	12,6	1,01477		1,01469	9	41,2	1,05013	$\dot{+}$	1,05006
	3	15,9	1,01848		1,01861	10	51,9	1,06421	÷	1,06420
	4	20,2	1,02381		1,02378	11	53 ,6	1,06632	+	1,06649
	5	23,4	1,02763		1,02766	12	57,6	1,07199	_	1,07196
	6-	26,5	1,03151		1,03148	13	58,8	1,07358	+	1,07362
	7	37,0	1,04456	_	1,04466	14	62 ,3	1,07865	+	1,07851

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	
15 (-) und 19 (-) 16 (+) - 20 (+) 17 (-) - 21 (-) 18 (+) - 22 (+) 18 (+) - 23 (+)	50°,5 und 76°,1 50,8 - 77,5 54,3 - 80,4 56,6 - 81,0 56,6 - 81,4	1,06231 1,06272 1,06745 1,07059 1,07059	1,10042 1,10465 1,10613	1,09842 1,10051 1,10487 1,10578 1,10639

69) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer G.

No.	Temp.	Scheinb. Vo	lum. No.	Тетр.	Scheinb. Va	olum.
1	11°,5	3917,7	8	380,8	4047,0	_
2	12,7	3923,6	9	39,6	4051,9	+
3	15,9	3937,6	10	47,4	4091,2	· —
4	20,3	3958,0	11	51,5	4112,4	+
5	23,3	3972,5	12	59 ,2	4153,2	<u>-</u> -
6	26,4	3987,4	13	59 ,7	4155,5	+
7	32 ,6	4017,0	<b>—   14</b>	62,2	4169,4	+

Mit einer kleineren Quantität Benzol wurde weiter beobachtet:

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 Poggendorff's Annal. Bd. LXXII.

bis 14, und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 21, 17 und 20, 18 und 22, so erhält man für das scheinbare Volum des Benzols in Dilatometer G die Formel:

 $\mathfrak{D} = 3865,6 + 4,4710 \,t + 0,0046176 \,t^3 + 0,000031150 \,t^3$  oder, das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00115660 t + 0.0000011945 t^2 + 0.0000000080582 t^3$$
 (2) (Lgg. 0.06318 - 3 0.07719 - 6 0.90624 - 9)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.	berechn.		F	beob.		berechn.
1 2 3 4 5	11°,5 12 ,7 15 ,9 20 ,3 23 ,3	1,01348 1,01500 1,01863 1,02390 1,02765	1,01347 1,01490 1,01872 1,02404 1,02770	9 10 11	38 ,8 39 ,6 47 ,4 51 ,5 59 ,2	1,04693 1,04819 1,05836 1,06384 1,07440	+-+-	1,04715 1,04817 1,05836 1,06383 1,07433
6 7	26 ,4 32 ,6	1,03151 1,03917 —	1,03151 1,03926		59 ,7 62 ,2	1,07499 1,07859		1,07502 1,07850

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	z,u		
			beobacht.	berechn.	
15 (—) und 19 (—) 16 (—) — 21 (—) 17 (+) — 20 (+) 18 (+) — 22 (+)	47°,1 und 76°,9 47,7 - 79,5 48,2 - 78,0 51,6 - 80,4	1,05796 1,05876 1,05942 1,06396	1,09951 1,10351 1,10130 1,10509	1,09966 1,10355 1,10130 1,10490	

82) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers F, für das wahre Volum des Benzols den Ausdruck:

$$V=1+0.00117144 t+0.0000013323 t^2+0.0000000080423 t^3$$
 (I) (Lgg.  $0.06872-3$   $0.12460-6$   $0.90538-9$ )

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers G:

$$V = 1 + 0,00118108 t + 0,0000012228 t^2 + 0,0000000080874 t^3$$
 (II) (Lgg.  $0,07228 - 3$   $0,08736 - 6$   $0,90781 - 9$ )

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0.00117626 t + 0.00000127755 t^2 + 0.00000000000000648 t^3$$
 (III) ( $L_{gg}$ .  $0.07051 - 3$   $0.10637 - 6$   $0.90660 - 9$ ).

Die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus

ihnen	im	Mittel	folgende	wahre	Volum	für	Benzol	sind	in
folgen	der	Tabel	le enthalt	en:					

Tem-	l vv	ahres Vol	um.	Tem-	VVahres Volum.			
perat.	I.	II.	III(Mittel)	perat.	ī.	II.	III (Mitt.)	
00	1,00000	1,00000	1,00000	45°	1,05613	1,05637	1,05625	
5	1,00589	1,00594	1,00592	50	1,06291	1,06313	1,06302	
10	1,01185	1,01194	1,01190	55	1,06980	1,07001	1,06990	
15	1,01790	1,01803	1,01796	60	1,07683	1,07701	1,07692	
20	1,02402	1,02417	1,02410	65	1,08398	1,08416	1,08407	
25	1,03025	1,03041	1,03033	70	1,09129	1,09144	1,09136	
30	1,03656	1,03675	1,03665	75	1,09874	1,09887	1.09880	
35	1,04297	1.04319	1,04308	80	1,10636	1,10646	1,10641	
40	1,04950	1,04972	1,04961	85	1,11414	1,11410	1,11412	

83) Das specifische Gewicht des Benzols fand ich:

mit App. I: 0,88372 für 15°,2; d. i. reducirt: 0,89914 für 0°
- II: 0,88354 - 15 ,3; - - 0,89908 - -

Im Mittel 0,89911.

Es beobachtete früher

Mitscherlich: 0,85 für 19°; d. i. reducirt: 0,868 bei 0°.

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Benzols:

bei 0° 86,752 (für A. G. H=1) od. 1084,4 (für A. G. O=100) bei 80 ,4 96,037 - - - - - - 1200,5 - - - - - -

### Ameisensäure (Ameisensäurehydrat; C2 H2O4).

84) Ich bereitete reines ameisensaures Bleioxyd durch Sättigen von wäsriger Ameisensäure mit kohlensaurem Bleioxyd, Auszichen mit heissem Wasser, heisses Fltriren und auskrystallisiren lassen. Dieses krystallisirte ameisensaure Bleioxyd trocknete ich fein gepulvert und im luftverdünnten Raum bei 100°. In einer Glasröhre, welche mit einem Kühlapparat in Verbindung stand, wurde es dann durch trocknes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die gebildete Ameisensäure durch möglichst gelinde Wärme in die Vorlage übergetrieben. Die übergegangene Flüssigkeit war nicht ganz klar, und roch stark nach Schwefelwasserstoff. Bei der Rectification kam sie bei 96° in's Sieden, der Siedpunkt stieg allmälig bis 105°, wo er sich sehr constant er-

hielt; auch im Dampf zeigte dann das Thermometer 105°. Das so erhaltene Destillat kam bei 96° in's Sieden, der Siedepunkt stieg rasch bis etwa 100°, und schien auf den ersten Blick hier constant zu werden, aber bei fortdauernder Destillation stieg er noch langsam, allmälig bis 104°,5, wo er völlig constant wurde; auch als das Thermometer mit der Kugel sich im Dampf befand, zeigte es diese Temperatur (bei allen diesen Beobachtungen befand sich Platinblech in der Flüssigkeit; die Temperaturangaben sind nicht corrigirt für die herausragende Thermometerröhre, noch für den von 760° abweichenden Barometerstand).

Was jetzt bei dem constanten Siedepunkt 104°,5 überging, wurde besonders aufgefangen und zu den nachstehenden Versuchen verwandt. 0,4167 dieser Flüssigkeit gaben mir bei der Analyse 0,4170 Kohlensäure und 0,1952 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C2H2O4
Kohlenstoff	25,46	26,09
Wasserstoff	4,85	4,35
Sauerstoff	69,69	69,56.

85) Bei der Siedepunktsbestimmung zeigte Thermometer 6:

corr. f. d. Reduc. auf Scala 760mm B. St.

sowohl mit der Kugel in der Flüssigkeit, als im Dampf 104°,5 105,4 105,

Der (corr.) B.St. war nämlich 763<sup>mm</sup>,9. Nach diesen Versuchen ist der Siedepunkt der Ameisensäure für 760<sup>mm</sup> 105°,3. Davon weichen die früheren Angaben ziemlich ab; nach Liebig ist der Siedepunkt 98,5 für 753<sup>mm</sup> (uncorr.) B.St., nach Bineau 100°. Diese Zahlen stimmen mit meinen Beobachtungen in sofern überein, als auch nach diesen der Siedepunkt hier constant zu werden schien, aber er war es keineswegs. — Eine Mischung von 1 At. Säure und 1 Wasser (C<sub>2</sub> H<sub>3</sub> O<sub>5</sub>) zeigt, nach Liebig, den Siedepunkt 106°, also nahe denjenigen, welchen ich C<sub>2</sub> H<sub>2</sub> O<sub>4</sub> beobachtete, aber die Zusammensetzung dieser Mischung ist eine ganz andere, als die von mir in der Analyse gefun-

dene (C<sub>2</sub> H<sub>3</sub> O<sub>5</sub> enthält 21,82 Kohlenstoff, 5,45 Wasserstoff, 72,73 Sauerstoff).

86) Die Ausdehnung der Ameisensäure habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer F:

No.	Temp.	Scheinb. V	olum.	No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
1 2 3 4 5 6	5°,4 9 ,8 13 ,1 14 ,3 43 ,2 43 ,5 45 ,0	3705,5 3721,0 3732,7 3736,9 3845,9 3846,5 3852,3	  -  +  -	8 9 10 11 12 13	45°,1 65 ,2 65 ,8 70 ,1 70 ,8 71 ,7	3853,1 3934,0 3936,3 3954,2 3957,3 3960,9	+ + + + +

Mit einer kleineren Quantität Ameisensäure wurde weiter beobachtet:

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 13, und aus den Combinationen 14 und 19, 15 und 21, 16 und 21, 17 und 20, 18 und 22, und 18 und 23, so findet man für das scheinbare Volum der Ameisensäure in Dilatometer F die Formel:

```
\mathfrak{B} = 3686, 1 + 3,5277 \ t + 0,0029741 \ t^2 + 0,000018195 \ t^3

oder, das Volum bei 0^\circ = 1 gesetzt:

v = 1 + 0,00095702 \ t + 0,00000080682 \ t^2 + 0,0000000049361 \ t^3 (1)

(Lgg. 0,98092 - 4 0,90678 - 7 0,69339 - 9).
```

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No	Temp.	Scheinbar	No.	Temp.	Scheinbares Volum			
1.0.	Temp.	beobacht.	berechn.		rempt	beobacht.		berechn.
1	50,4	1,00526	1,00519	8	450,1	1,04531	+	1,04525
2	9,8	1,00947	1,00946	9	65 ,2	1,06725	-	1,06720
3	13,1	1,01264	1,01269	10	65 ,8	1,06788	+	1,06787
4	14,3	1,01378	1,01386	111	70 ,1	1,07273	-1	1,07275
5	43,2	1,04335 -	- 1,04327	12	8, 07	1,07357	1+	1,07355
6	43,5	1,04351  -	1,04357	13	71 7	1,07455	14	- 1,07459
7 /	45,0	1,04509  -	- 1.04515		1	1	1	1

246

## Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	20		
	<b>B</b> C.		beobacht.	herechn.	
14 (-) und 19 (-)	65°,3 und 94°,6	1,06730	1,10206	1,10193	
15 (-) - 21 (-)	70 ,7 - 99 ,2	1,07343	1,10788	1,10770	
16 (-) - 21 (-)	73 ,2 - 99 ,2	1,07631	1,10767	1,10770	
17 (+) - 20 (+)	74 ,9 - 95 ,6	1,07828	1,10307	1,10317	
18 (+) - 22 (+)	76,1 - 100,4	1,07968	1,10904	1.10921	
18 (+) - 23 (+)	76,1 - 102,8	1,07968	1,11224	1,11227	

## 87) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer B:

No.	Temp.	Scheinh. Volum	n. No.	Temp	Scheinb.	Volum.
1	50,6	3566,8	9	420,2	3697,4	
2 3	10,0	3581,6	10	43 ,2	3701,5	+
3	12 ,9	3591,2	11	62 ,3	3775,2	<u>-</u>
4	13 ,2	3592,3	12	65 ,2	3785,3	<b>!</b> — .
5	14,5	3596,9	13	65 ,5	3786,5	+
6	37,8	3680,7 -	- 14	65 ,5	3786,8	+
7	38 ,1	3682,5 -	- 15	66,7	3791,9	1 +
8	39 ,9	3688,8	<b>- 1</b>			

Mit einer kleineren Quantität Ameisensäure wurde weiter beobachtet:

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 15, und aus den Combinationen 16 und 22, 17 und 24, 18 und 23, 19 und 25, 20 und 26, und 21 und 27, so findet man für das scheinbare Volum der Ameisensäure in Dilatometer B die Formel:

 $\mathfrak{B}=3546,5+3,47205\ t+0,0014033\ t^2+0,000024699\ t^3$  oder das Volum bei  $0^\circ=1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00097902 t + 0.00000039568 t^2 + 0.0000000069645 t^3$$
 (2) (Lgg. 0.99079 - 4 0.59735 - 7 0.84289 - 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.		Тетр.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares		Volum	
	110.	remp.	beob.	berechn	(10)	тельр.	beob.		berechn.	
•	1 2 3 4 5	5°,6 10,0 12,9 13,2 14,5	1,00572 1,00990 1,01260 1,01291 1,01421	1,00549 1,00984 1,01271 1,01300 1,01430	10 11 12 13	62 ,3 65 ,2 65 ,5	1,04255 1,04370 1,06449 1,06733 1,06767	++	1,04253 1,04359 1,06421 1,06744 1,06779	
	6 7 8	37,8 38,1 39,9	1,03784 1,03835 1,04012	- 1,03796 - 1,03827 + 1,04013	15	65 ,5 66 ,7	1,06776 1,06919		1,06779 1,06913	

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu		
		**10	beobacht.	berechnet	
16 (-) und 22 (-)	62°,7 und 95°,6	1,06466	1,10318	1,10330	
17 (-) - 24 (-)	64 ,3 - 101 ,4	1,06644	1,11090	1,11060	
18 (+) - 23 (+)	64 ,4 - 96 ,4	1,06655	1,10417	1,10430	
19 (-) - 25 (-)	70,3 - 102,4	1,07321	1,11174	1,11188	
20 (+) - 26 (+)	70,8 - 103,2	1,07376	1,11291	1,11289	
21 (+) - 27 (+)	73,5 - 103,5	1,07687	1,11337	1,11329	

88) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers F, giebt für das wahre Volum der Ameisensäure den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00098083 t + 0,00000082961 t^2 + 0,0000000049553 t^3$$
 (I) (Lgg. 0,99159 - 4 0,91887 - 7 0,69507 - 9).

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers B:

$$V = 1 + 0.00100455 t + 0.00000042067 t^2 + 0.0000000069746 t^3$$
 (II)   
(Lgg. 0.00197 - 3 0.62394 - 7 0.84352 - 9)

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00099269 t + 0,00000062514 t^2 + 0,0000000059650 t^3$$
 (111)  
( $L_{SS}$ .  $0,99682 - 4$   $0,79598 - 7$   $0,77561 - 9$ ).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate der zwei Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für die Ameisensäure:

Temp.	VValires Volum.			Temp.	VVahres Volum			
	1.	11.	III (Mitt)		I.	11.	III (Mitt.).	
5 10	1,00492 1,00990	1,00 <b>5</b> 03 1,01010	1,00000 1,00497 1,01000 1,01505	25 30	1,02512	1,02548	1,02016 1,02530 0,03050 7,7350,1	

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
темр.	1. 1	1. [11]	. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
40°	1,04088 1,0	1130 1	,04109	75°	1,08032	1,08065	1,08048
45	1,04627.1,0	1669 1	04648	80	1,08632	1,08662	1,08647
50	1,05173 1,0	5215 1	05194	85	1,09240	1,09271	1,09255
55	1,05727 1,0	5768 1	,05748	90 ·	1,09860	1,09890	1,09875
60	1,06291 1,0	6328 1	,06310	95	1,10492	1,10521	1,10507
65	1,06862 1,0	6899! 1	06880	100	1,11134	1,11163	1,11148
70	1,0744311,0	7476: 1	,07460	105	1,11788	1,11819	1,11803

89) Das specifische Gewicht der Ameisensäure fand ich:

mit App. I: 1,2068 für 13°,7
- II: 1,2066 - -

Im Mittel 1,2067 für 13°,7; d. i. reduc.: 1,2227 für 0°.

Früher beobachtete

Liebig: 1,2353 für 12°; d. i. reducirt: 1,2498 für 0°.

Nach meiner Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum der Ameisensäure

bei 0°: 37,623 (für A. G. H=1) od. 470,29 (für A.G. O=100) - 105°,3: 41,830 - - - - - 522,89 - - - -

## Essigsäure (Essigsäurehydrat; C<sub>1</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).

90) Concentrirte Essigsäure bereitete ich theils durch Destillation von entwässertem Bleizucker mit geschmolzenem saurem schwefelsaurem Kali, theils durch Destillation von entwässertem Bleizucker mit abgerauchter Schwefel-Die so erhaltene Essigsäure wurde rectificirt, und das erste Drittheil des Destillats, welches Aceton enthalten konnte, besonders aufgefangen. Was nachher überging wurde, zur völligen Befreiung von schwesliger Säure, mit Bleisuperoxyd digerirt und abdestillirt, das Destillat zu noch stärkerer Concentration mit entwässertem schwefelsaurem Natron digerirt, davon abgegossen und nochmals rectificirt. Die jetzt erhaltene Flüssigkeit wurde in der Kälte krystallisiren lassen, das Flüssigbleibende abgegossen, und diess öfters wiederholt. Was zuletzt krystallisirt blieb, gab geschmolzen die im Nachstehenden untersuchte Säure.

0,4322 derselben gaben mir bei der Analyse 0,2667 Wasser, die Kohlensäurebestimmung ging durch Ueberspritzen von Kali verloren. 0,4443 gaben bei einer zweiten Analyse 0,6396 Kohlensäure und 0,2691 Wasser; d. i.:

		Gefunden.	Berechnet nach C4H4O4.
Kohlenstoff		39,26	40,00
Wasserstoff	6,85	6,73	6,67
Sauerstoff		54,01	53,33.

91) Die Angaben über den Siedepunkt der Essigsäure sind sich sehr widersprechend; nach Mollerat liegt er unter 100°, nach Mitscherlich bei 114°, nach Dumas bei 120°. Es scheint, dass ein sehr kleiner Wassergehalt von sehr großem Einsluß auf den Siedepunkt ist. Bei Versuchen mit der beschriebenen Säure zeigte Thermometer 6 (die Kugel tauchte zuerst etwa ½ Zoll tief in die Flüssigkeit, die sich allmälig durch Abdestilliren verringerte; [corr.] B. St. 750°,0):

	corr. f. d. Scal <b>a.</b>	reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B. St.
mit der Kugel in der		
Flüssigkeit schwan-		
kend zwischen 111°,8 bis 11	12,2 112,7 bis 113,1	113,1 bis 113,5
aber in dem Maaße		
steigend, als Flüs-		
sigkeit abdunstete.		
mit der Kugel im		
Dampf, bei der er-		
sten Ablesung 112,	6 113,5	113,9
allmälig steigend bis 116	.0 116,9	117,3.
wo es sich ziemlich constant hi	elt.	

Nach diesen Beobachtungen wäre der Siedepunkt der Essigsäure für 760<sup>mm</sup> B. St. 117°,3.

92) Die Ausdehnung der Essigsäure habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer F:

No.	Temp.	Scheinbares	Volum.	No.	Temp.	Scheinbares	Volum.
1 2 3 4 5 6	17°,7 17 ,8 24 ,2 24 ,7 39 ,2 45 ,8 49 ,7	3709,8 3710,6 3734,8 3736,7 3793,8 3819,3 3835,8	<u>-</u>	8 9 10 11 12 13	65°,3 66 ,7 73 ,7 76 ,0 76 ,6 78 ,9	3900,4 3907,5 3938,0 3947,0 3949,5 3960,1	+ - + +

Mit einer kleineren Quantität Essigsäure wurde weiter beobachtet:

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis 13, und aus den Combinationen 14 und 19, 15 und 20, 16 und 18, und 17 und 21, so findet man für die scheinbare Ausdehnung der Essigsäure in Dilatometer F die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3642,1 + 3,8309 t - 0,0006335 t^2 + 0,000040594 t^3$$

oder das Volum bei 0°=1 gesetzt:

$$v = 1 + 0,0010518 t - 0,00000017394 t^2 + 0,000000011146 t^3$$
 (1) (Lgg. 0,02194 - 3 0,24040 - 7 0,04711 - 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.		Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum			
_	110.	romp.	beob.	berechn.	2.0.	zonap.	beob.		berechn.	
•	1 2 3 4 5	• -	1,01859 1,01881 1,02548 1,02597 1,04165	1,01863 1,01872 1,02551 1,02604 - 1,04163	9 10 11	66 ,7 73 ,7 76 ,0	1,07092 1,07287 1,08124 1,08372 1,08440	<u>-</u> -	1,07104 1,07270 1,08104 1,08383 1,08456	
	6 7		1,04865 1.05318	$+   1,04888 \\ -   1,05322$	13		1,08731		1,08739	

## Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu		
	<b>DC1</b>	W10	beobacht.	berechn.	
14 (-) und 19 (-) 15 (-) - 20 (-) 16 (+) - 18 (+) 17 (+) - 21 (+)	60,6 - 94,3 65,8 - 88,1	1,05917 1,06558 1,07164 1,08080	1,10159 1,10713 1,09893 1,11506	1,10169 1,10699 1,09894 1,11526	

# 93) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 6 und Dilatometer B.

No.	Temp.   Scheinb.		Vol.	No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
1 ·2 3 4 5 6	17°,7 20 ,8 24 ,6 38 ,5 44 ,1 57 ,3	3568,8 3580,7 3594,2 3646,9 3666,9 3721,5	1+1	7 8 9 10 11	63°,1 65 ,7 70 ,9 72 ,6 74 ,2	3742,3 3755,4 3777,8 3782,2 3789,0	+++

Mit einer kleineren Quantität Essigsäure wurde weiter beobachtet:

12	790,4	3580,5	I — I	17	940,4	3645,6	_
13	81,1	3588,1	+	18	99,5	3665, <b>6</b>	+
14	85 ,2	3606,1		19	101,0	3674,9	<u>-</u>
15	87 ,9	3617,8	<b> </b>	20	108,7	3707,3	+
16	93,5	3638,0	+		109 ,6	3712,2	1

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 7, aus 8 bis 11, und aus den Combinationen 12 und 17, 13 und 18, 14 und 19, 15 und 20, und 16 und 21, so findet man für das scheinbare Volum der Essigsäure in Dilatometer B die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3505.6 + 3,5509 t + 0,0017160 t^2 + 0,000028509 t^3$$
  
oder, das Volum bei 0° =1 gesetzt:

$$v = 1 + 0.00101293 t + 0.00000048951 t^2 + 0.0000000081326 t^3$$
 (2) (Lgg. 0.00558 - 3 0.68976 - 7 0.91023 - 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		
	2 0p.	beob.	berechn.		- Campi	beob.		berechn.
1		1,01803	1,01813			1,06752		
2	20,8	1,02142	1,02135			1,07126		1,07097
3	24,6	1,02527	1,02534		70 ,9	1,07765		1,07718
4	38,5	1,04031	1,04019	10	72,6	1,07890		1,07923
5	44,1	1,04601	1,04632	11	74,2	1,08084	+	1,08118
6	57,3	1,06159 -	1,06118		ł	1		ļi i

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu		
			beobacht.	berechn.	
12 (-) und 17 (-) 13 (+) - 18 (+) 14 (-) - 19 (-) 15 (-) - 20 (+) 16 (+) - 21 (+)	81,1 - 99,5 85,2 - 101,0 87,9 - 108,7	1,08971 1,09488 1,09832	1,11577 1,12549	1,10682 1,11365 1,11567 1,12634 1,12761	

94) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers F, giebt für das wahre Volum der Essigsäure den Ausdruck:

$$V = 1 + 0.00107560 t - 0.00000014890 t^2 + 0.000000011142 t^3$$
 (1) (Lgg. 0.03165 - 3 0.17289 - 7 0.04697 - 8).

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers B:

$$V = 1 + 0,00103846 t + 0,00000051537 t^2 + 0,0000000081451 t^3$$
 (II) ( $Lgg$ .  $0,01639 - 3$   $0,71212 - 7$   $0,91089 - 9$ )

Das Mittel aus beiden ist:

$$V=1+0,00105703 t+0,00000018323 t^2+0,0000000096435 t^3$$
 (III) ( $Lgg. 0,02408-3 0,26300-7 0,98423-9$ ).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für die Essigsäure:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.			
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)	
00	1,00000	1,00000	1,00000	35⁰	1,03795	1,03733	1,03764	
5	1,00538	1,00520	1,00529	40	1,04349	1,04288	1,04319	
10	1,01076	1,01044	1,01060	45	1,01911	1,04851	1,04881	
15	1,01614	1,01563	1,01588	50	1,05480	1,05423	1,05451	
20	1,02154	1,02105	1,02129	55	1,06056	1,06003	1,06030	
25	1,02697	1,02641	1,02669	60	1,06641	1,06593	1,06617	
30	1,03244	1,03183	1,03213	65	1,07234	1,07192	1,07213	

Temp.	Wabres Volum.			Temp.	Wahres Volum.			
	1.	If.	III (Mitt.)		1.	11.	III (Mitt.)	
70°	1,07838	1,07801	1,07820	100°	1,11721	1,11714	1,11717	
75	1,08453	1,08422	1,08438	105	1,12420	1,12415	1,12417	
80	1,09080	1,09055	1,09067	110	1,13135	1,13131	1,13133	
85	1,09719	1,09699	1,09709	115	1,13867	1,13863	1,13865	
90	1,10371	1,10357	1,10364	120	1,14618	1,14610	1,14614	
95	1.11039	1.11028	1,11033		l		-	

95) Das specifische Gewicht der Essigsäure fand ich:

mit App. I 1,0619 für 17°,0 - - II 1,0620 - -

Im Mittel 1,06195 für 17°,0; d. i. reducirt: 1,08005 für 0°. Früher fand:

Mollerat: 1,063 für 16°; d. i. reducirt: 1,0801 für 0° Mohr: 1,0635 - 15; - - 1,0796 - -

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum der Essigsäure:

bei 0° 55,554 (für A. G. H=1) od. 694,42 (A. G. O=100) bei 117°,3 63,447 - - - - - 793,08 - - - -

#### Buttersäure (Buttersäurehydrat; C, H, O4).

96) Die zu den nachstehenden Versuchen angewandte Buttersäure war nach Pelouze und Gélis Methode künstlich dargestellt. Die so erhaltene rohe wäßrige Buttersäure wurde rectificirt; der Siedepunkt (das Thermometer tauchte mit der Kugel in die Flüssigkeit, Platinblech war zugegen) stieg schnell bis 155°,5, wo er sich sehr annähernd constant hielt. Was jetzt überging, wurde besonders aufge-Als die Kugel des Thermometers noch halb mit Flüssigkeit überdeckt war, zeigte es noch 155°,5; als die Kugel sich ganz im Dampf befand, und nur noch sehr wenig Flüssigkeit in dem Destillationsgefässe war, zeigte es 159,5; doch konnte hier eine Einwirkung der heißen Gefäßwände Der Rückstand an Flüssigkeit färbte sich bei dieser Temperatur bräunlich (die vorstehenden Temperaturangaben sind nicht corrigirt, weder in Beziehung auf die herausragende Thermometerröhre, noch auf den von 760abweichenden B.St.).

0,2548 des bei constantem Siedepunkt Uebergegangenen gaben mir bei der Analyse 0,4973 Kohlensäure und 0,2065 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> .
Kohlenstoff	53,23	54,55
Wasserstoff	9,01	9,09
Sauerstoff	37,76	<b>36,36.</b>

97) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B. St. 733\*\*, zeigte Thermometer 8:

		corr. f. d. Scala	reduc. auf 760== B S	
mit der Kugel in der Flüssigkeit, zuerst	151°,2	154,3	155,3	
allmälig steigend bis	152 ,9	156,0	157,0	
vo es sehr constant blieb. Den	selben	Stand 2	zeigte da	8
Thermometer auch noch mit der K	Kugel in	m Damp	of, und e	8
olat also ans diesen Rechachtungen	dor Si	adanunk	t den Bu	

w folgt also aus diesen Beobachtungen der Siedepunkt der Buttersäure für 760<sup>mm</sup> B.St. zu 157°,0.

Pelouze und Gélis geben an, die Buttersäure siede Vorher sagen sie, der fast constante Siedegegen  $164^{\circ}$ . punkt einer Mischung von Buttersäure mit Chlorcalcium und buttersaurem Kalk und etwas Farbstoff sey 164°, wenn die concentrirte Buttersäure überdestillire. Der letztere Siedepunkt ist wohl, je nach der Quantität und Qualität der Beimengungen, sehr variabel; darauf, dass die Angabe für den Siedepunkt der reinen Buttersäure eine nur annähernde seyn könne, habe ich schon früher aufmerksam gemacht; eine reine Flüssigkeit hat nicht gleichen Siedepunkt mit einer solchen, die jene Salze aufgelöst enthält.

98) Die Ausdehuung der Buttersäure habe ich in zwei Versuchsreiben untersucht.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer F.

No.	Temp.	Scheinb.	Vol.	No.	Temp.	Scheinb.	Vol.
1	120,1	3702,5		8	510,3	3855,9	_
2	16 ,0	3717,3	j	9	51,9	3858,4	+
3	17 ,8	3723,8	1	10	71,2	3940,2	<u>-</u>
4	22,3	3741,4	1	11	73 ,0	3946,9	+
5	42,8	3821,0	-	12	74 ,0	3952,1	<u>-</u>
6	48,1	3843,1	_	13	75 ,3	3957,2	+
7	48,7	3845,3	+	14	77 ,4	3966,3	<del> </del>

Mit einer kleineren Quantität Buttersäure wurde dann weiter beobachtet:

15	940,5	3726,3	-	19	1320,7	3901,5	_
16	98 ,1	3742,0		20	138 ,6	3930,3	+
17	98 ,6	3744,1	+	21	138 ,9	3933,1	
18	99,2	3746,2	+	22	141 ,9	3947,3	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis 14, und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 21, 17 und 20, und 18 und 22, so findet man für das scheinbare Volum der Buttersäure in Dilatometer F die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3657.2 + 3,7094 t + 0,0022272 t^2 + 0,000019541 t^3$$

oder, das Volum bei 0°=1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0,0010143 t + 0,00000060900 t^2 + 0,0000000053433 t^3$$
 (1) (Lgg. 0,00616 - 3 0,78462 - 7 0,72781 - 9)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinb	агез	Volum
	- Ciupi	beobacht.		berechn.		zotzp.	beobacht,		berechn.
1	120,1	1,01239		1,01237	8	510,3	1,05433	_	1,05435
2	16 ,0	1,01643		1,01641	9	51,9	1,05501	+	1,05503
8	17 ,8	1,01821		1,01827	10	71,2	1,07738	-	1,07724
<b>4</b> 5	22 ,3 42 ,8	1,02302 1.04479	_	1,02298 1.04495	12	73 ,0 74 ,0	1,07921 1,08063	+	1,07937 1,08 <b>056</b>
6	48,1	1,05083	_	1,05079	13	75,3	1,08203	+	1,08210
7	48,7	1,05143	+	1,05146	14	77 ,4	1,08452	1	1,08464

Es verhalten sich die scheinbare Volume:

No.	bei	wie	٤u	
			beobachtet berechnet.	
15 (-) und 19 (-) 16 (-) - 21 (-) 17 (+) - 20 (+) 18 (+) - 22 (+)	94°,5 und 132°,7 98,1 - 138,9 98,6 - 138,6 99,2 - 141,9	1,11040 1,11105	1,15779 1,15780 1,16711 1,16695 1,16639 1,16651 1,17151 1,17146	

99) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 6 und Dilatometer G.

No.	Temp.	Scheinb. V	olum.	No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
1	150,9	3906,4		7	50°,8	4051,0	+
f 2	17,7	3913,3		8	69 ,9	4135,8	<u> </u>
3	22 .1	3931,5		9	70.7	4138,3	+
4	46,5	4032,8	1-1	11	76 ,1	4164,1	<u>-</u>
5	49,6	4046,3	_	11	77,6	4170,3	+
6	50.4	4049.4	1+1	12	78.6	4175.2	1 ∔

Mit einer kleineren Quantität Buttersäure wurde weiter beobachtet:

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 7, aus 8 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 16, 14 und 17, 13 und 18, und 15 und 19, so findet man für die scheinbare Ausdehnung der Buttersäure in Dilatometer G die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3842.8 + 3.9567 t + 0.0017928 t^2 + 0.000021025 t^3$$
  
oder, das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00102964 t + 0,00000046653 t^2 + 0,0000000054711 t^3$$
 (2)   
( $Lgg. 0,01269 - 3 0,66888 - 7 0,73808 - 9$ ).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	No.	No.	No.	No.	Temp.	Scheinl	pares	Volum
		beob.		b <b>e</b> rechn		- 3р.	beob.		berechn.			
1	15°,9	1,01655		1,01651	7	500,8	1,05418	+	1,05423			
<b>2</b>	17 ,7	1,01835		1,01840	8	69 ,9	1,07625	<u> </u>	1,07607			
3	<b>22</b> ,l	1,02308	ı	1,02305		70 ,7	1,07690	+	1,07706			
4	46 ,5	1,04944		1,04944			1,08361		1,08347			
5	49 ,6	1,05296		1,05289		77 ,6	1,08522	+	1,08527			
6	50 ,4	1,05376	1+	1,05378	12	78 ,6	1,08650	+	1,08647			

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobachtet	berechnet.
13 (-) und 16 (-)	83°,5 und 129°,2	1,09242	1,15246	1,15262
14 (+) - 17 (+) 13 (-) - 18 (-)	84,9 - 131,0 83,5 - 134,0	1,09413 1.09242	1,15490 1,15954	1,15519 1.15951
15 (+) - 19 (+)	88,1 - 136,1	1,09807	1,16298	1,16256

100) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers F, giebt für das wahre Volum der Buttersäure den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,0010381 t + 0,00000063315 t^2 + 0,0000000053578 t^3$$
 (I)   
(Lgg. 0,01624 - 3 0,80150 - 7 0,72898 - 9)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers G:

$$V = 1 + 0,00105412 t + 0,00000049174 t^2 + 0,0000000054825 t^3$$
 (II) (Lgg. 0,02289 - 3 0,69174 - 7 0,73898 - 9).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V=1+0,0010461t+0,00000056244t^2+0,0000000054201t^3$$
 (III) (Lgg. 0,01957-3 0,75008-7 0,73401-9).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum der Buttersäure:

Tem-	vv	ahres Vol		Tem-	w	ahres Volu	m.
perat.	1.	II.	III(Mittel)	perat.	ì.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	85°	1,09610	1,09652	1,09631
5	1,00521	1,00528	1,00525	90	1,10247	1,10285	1,10266
10	1,01045	1,01060	1,01052	95	1,10892	1,10928	1,10910
15	1,01573	1,01594	1,01583	100	1,11550	1,11581	1,11565
20	1,02105	1,02129	1,02117	105	1,12218	1,12245	1,12231
25	1.02643	1,02675	1,02659	110	1,12898	1,12920	1,12909
30	1,03185	1,03221	1,03203	115	1,13590	1,13607	1,13598
35	1,03734	1,03773		120	1,14295	1,14304	1,14299
40	1.04287	1.04330	1.04309	125	1,15011	1,15015	1,15013
45	1,04848	1,04894	1,04871	130	1,15742	1,15739	1,15741
50	1.05416	1,05463	1,05439	135	1,16486	1,16476	1,16481
55	1,05989	1,06038	1,06013	140	1,17244	1,17226	1,17235
60	1,06573	1,06620	1,06596	145	1,18016	1,17990	1,18003
65	1,07163	1,07211	1,07187	150	1,18804	1,18768	1,18786
70	1,07761	1,07808	1,07785	155	1,19606	1,19562	1,19584
75	1.08368	1,08414	1,08391	160	1,20426	1,20371	1,20399
80	1,08984	1,09029	1,09007	l		,	

101) Das specifische Gewicht der Buttersäure fand ich (vergl. 26):

mit App. II nach älterer Bestimmung 0,9728 für 15°,0
- - II - neuerer - 0,9750 - - - - III 0,9740 - - -

Im Mittel 0,9739 für 15",0; d. i. reducirt 0,98862 für 0°.

Es fanden früher

Chevreul: 0,9675 für 25°; d. i. red.: 0,9906 für 0° Pelouze u. Gélis: 0,963 - 15; -- 0,9775 - -

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum der Buttersäure:

bei 0° 89,012 (für A. G. H=1) od. 1112,65 (für A. G. O=100) bei 157,0 106,74 - - - - - 1334,2 - - - - -

## Ameisenholzäther (Ameisensaures Methyloxyd; C. H. O.).

102) Ameisenholzäther bereitete ich durch Destillation von 2 Gewichtstheilen ameisensauren Natrons mit einer Mischung aus 3 Schwefelsäurehydrat und 1,5 starken, reinen Holzgeistes; der auf dem Destillat schwimmende Aether wurde mit Kalkmilch gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, davon abgegossen und rectificirt. Die vom Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit kam bei 33°,2 in's Sieden; sie kochte vom Platinblech aus, und der Siedepunkt stieg allmälig bis 34°,2; die Flüssigkeit trübte sich, in dem Maasse als sie mehr eingeengt wurde, durch Abscheidung einer Chlorcalciumverbindung. Ich unterbrach jetzt die Destillation. liess abkühlen, setzte eine neue Quantität der vom Chlorcalcium abgegossenen Flüssigkeit hinzu, und erhitzte wieder. Jetzt leitete das in der Flüssigkeit gebliebene Platinblech nicht mehr das Kochen ein; die Flüssigkeit siedete stossend, und liefs sich oft selbst bis 41° erhitzen, ohne dass Dampfbildung stattfand. Als frisches, reines Platinblech hineingethan wurde, ging das Sieden wieder von diesem aus bei 34°,4 ruhig vor sich. (Diese Temperaturangaben sind nicht corrigirt; die Thermometerkugel tauchte immer in die Flüssigkeit.)

Von 0,6388 des Destillats ') erhielt ich bei der Analyse 0,9425 Kohlensäure und 0,3930 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C4H4O4.
Kohlenstoff	40,24	40,00
Wasserstoff	6,83	6,67
Sauerstoff	52,93	53,33.

103) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corrigirt) B.St. 741mm,3, zeigte Thermometer 6:

		Reduc. auf 760mm B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, im Anfang des		
Siedens	330,1	3 <b>3º,</b> 8
allmälig steigend, als fast Alles überdestillirt war	33 ,5	34,2
mit der Kugel im Dampf, sehr constant	32,7	33 ,4.

Eine Correction für die herausragende Thermometerröhre war nicht nöthig.

Nach diesen Beobachtungen ist also der Siedepunkt des Ameisenholzäthers für 760<sup>mm</sup> B.St. 33°,4. — Dumas und Péligot geben ihn zu 36° bis 38° an.

104) Die Ausdehnung des Ameisenholzäthers bestimmte ich in zwei Versuchsreihen:

Erste Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer B:

1) Ich unterlasse es, bei jeder einzelnen Aetherart etwas über ihre äußeren Eigenschaften zu sagen, da sie alle, eine wie die andere, neutrale (was stets besonders constatirt wurde), leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeiten von durchdringendem Geruch sind, und da diese Angaben keine distinctiven Kennzeichen enthalten. Der Geruch ist schwer bestimmt zu charakterisiren, und Verschiedene würden ihn wohl oft verschieden angeben (Buttersäureäther riecht dem Einen wie alter Käs, dem Andern wie Ananas); so fand ich z. B. den Geruch des Ameisenholzäthers nicht an den des Essigäthers (wie angegeben wird) erinnernd, sondern an den eigenthümlichen Geruch, den ich mehrmals an Holzgeist wahrnahm, wenn er zur Reinigung aus der Chlorcalciumverbindung abgeschieden und ehe er über Aetzkalk rectificirt war.

N	lo.	Тетр.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
	1	0°,0	3593,0	•7	20°,4	3697,5	
	2	1,8	3601,2	8	24.2	3717.8	
	3	5,9	3622,3	9	25,2	3724.0	
	4	8.6	3635,7	10	26,9	3733.8	
	5	13,1	3658,9	11	28,3	3741,3	
	6	15,9	3673,5	12	30,7	3755,3	

Ninmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 bis 9, und aus 10 bis 12, so findet man für die scheinbare Ausdehnung des Ameisenholzäthers in Dilatometer B die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3592,6 + 5,0068 t - 0,0009410 t^2 + 0,0003479 t^3$$
 oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.0013936 t - 0.00000026192 t^2 + 0.000000096835 t^3$$
 (1) (Lgg. 0.14414 - 3 0.41817 - 7 0.98603 - 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinb	arcs Volum	No.	Temp.	Scheinbar	res Volum
	remp.	beob.	berechn.		remp.	beob.	berechn.
1	0,0	1,00010	1,00000	7	200,4	1,02919	1,02914
<b>2</b>	1,8	1,00238	1,00251	8	24,2	1,03484	1,03495
3	5,9	1,00826	1,00824	9	25,2	1,03656	1,03650
4	8,6	1,01198	1,01202	10	26,9	1,03929	1,03918
5	13 ,1	1,01844	1,01843	11	28,3	1,04138	1.04142
6	15 ,9	1,02251	1,02248	12	30 ,7	1,04528	1.04533

105) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer D:

No.	Temp.	Scheinb. Vo	olum. No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
1	00,0	4700,5	7	200,5	4838,2	
<b>2</b>	1,7	4710,6	8	24 ,0	4863.7	
3	5,5	4735,2	9	25,2	4872,8	
4	8,6	4756,7	11	26.8	4884,0	
5	13,4	4788,4	11	28.5	4895,8	
6	15,9	4806,6	12	30,9	4914,8	

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 9, aus 7 bis 9 und aus 10 bis 12, so findet man für die scheinbare Ausdehnung des Ameisenholzäthers in Dilatometer *D* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 4699.8 + 6.4337 t + 0.017018 t^2 - 0.00002358 t^3$$

oder, das Volum bei 0°=1 gesetzt:

$$v = 1 + 0.00136894 t + 0.0000036210 t^2 - 0.0000000050173 t^3$$
 (2) (Lgg. 0.13638 - 3 0.55883 - 6 0.70047 - 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		
			beob.	berechn	210.	Totalp.	beob.	berechn.
	1 2 3 4 5	0°,0 1,7 5,5 8,6 13,4 15,9	1,00015 1,00230 1,00753 1,01211 1,01885 1,02272	1,00000 1,00234 1,00764 1,01204 1,01898 1.02266	8 9 10 11	25 ,2 26 ,8 28 ,5	1,02945 1,03487 1,03681 1,03919 1,04170 1,04575	1,02954 1,03487 1,03672 1,03919 1,04183 1,04561

106) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers B, giebt für das wahre Volum des Ameisenholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0.0014191 t - 0.00000022635 t^2 + 0.000000096828 t^3$$
 (1)  
( $Lgg. 0.15201 - 3 0.35478 - 7 0.98600 - 8$ )

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers D:

$$V = 1 + 0.00139191 t + 0.0000036525 t^2 - 0.0000000049341 t^3$$
 (II) (Lgg. 0.14361 - 3 0.56259 - 6 0.69321 - 9).

Das Mittel aus beiden ist:

ľ

$$V = 1 + 0.0014055 t + 0.0000017131 t^2 + 0.000000045947 t^3$$
 (111) (Lgg. 0.14784 - 3 0.23379 - 6 0.66226 - 8).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Ameisenholzäther:

Temp.	] V	abres V		Temp.	VVahres Volum			
	1.	II.	III (Mitt)		I.	11.	III (Mitt.).	
00	1.00000	1.00000	1,00000	20°	1.02906	1.02926	1,02916	
			1,00707				1,03692	
10	1,01427	1,01429	1,01428				1,04495	
15	1,02157	1,02168	1,02162	35	1,05354	1,05298	1,05326	

107) Das spec. Gewicht des Ameisenholzäthers fand ich: mit App. I: 0,9766 für 16°,0; d. i. reduc.: 0,99835 für 0°
- II: 0,9776 - 15 ,3; - - 0,99844 - -

Im Mittel 0,99840 für 0°

Das specifische Volum des Ameisenholzäthers ist nach diesen Untersuchungen:

#### Ameisenäther (Ameisensaures Aethyloxyd; C. H. O.).

108) Ameisenäther, welchen ich durch Destillation von 4 Theilen ameisensauren Natron mit einer Mischung aus 5½ Schwefelsäurehydrat und 3½ Weingeist von 88 Procent dargestellt hatte, reinigte ich durch Waschen mit Kalkmilch und Zusammenstehenlassen mit (wiederholt erneuertem) Chlorcalcium. Als die von Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit rectificirt wurde, zeigte Thermometer 7 (corr. B.St. 754mm.5).

Corr. f. d. Red. auf Scala. 760= B St.

mit der Kugel im Dampf, ganz constant 540,9 55,1 55,3

0,4399 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,7800 Kohlensäure und 0,3255 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C6 H6 O4.
Kohlenstoff	48,36	48,65
Wasserstoff	8,22	8,11
Sauerstoff	43,42	43,24.

109) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corr.) B. St. 754mm,2, zeigte Thermometer 6:

Corr. f. d. Reduc. auf Scala 760mm B.St

mit der Kugel in der Flüssigkeit, schwach
zitternd 55°,9 56,0 56,2
mit der Kugel im Dampf, ganz constant 54,6 54,7 54,9

Nach diesen Beobachtungen ist der Siedepunkt des Ameisenäthers für 760<sup>mm</sup> B. St. 54°,9. — Frühere Bestimmungen (wobei die Thermometerkugel immer in die Flüssigkeit tauchte) ergaben:

(Uncorr.) B.St. Reduc. auf 760mm B.St.

Pierre	52°,9	752 <sup>mm</sup>	53°,2
Liebig	53,4	761	53 ,4
Kopp (früher)	55 ,3	750	55 ,7
Döbereiner	56	<b>750</b>	56 ,4
Löwig	<b>56</b> ,2	730	57 ,3.

Si

ŀ

Keine dieser Bestimmungen ist meines Wissens für die herausragende Thermometerröhre corrigirt.

110) Die Ausdehnung des Ameisenäthers habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer A:

No.	Temp.	Scheinbares Volum.	No.	Temp.	Scheinbares	Volum.
1	00,0	6187,7	5	15°,0	6310,5	
2	2,7	6208,2	6	18,3	6339,0	
3	7,7	6248,9	7	22 ,5	6376,9	
4	9.8	6266.5	l 8	27.7	6421.5	

Mit einer kleineren Quantität Ameisenäther wurde weiter beobachtet:

9	300,4	6192,6		16	45°,3	6326,6	1 +
10	31,0	6196,5		17	46,2	6337,0	<u> </u>
11	31,7	6202,1	1	18	48,5	6358,7	
12	32 ,2	6206,6		19	49,8	6370,7	+
13	39 ,0	6266,6	_	20	50 ,4	6375,2	1 +
14	39 ,2	6269,9		21	51,9	6391,8	<u> </u>
15	40 ,4	6279,1	1 +	22	54,6	6416,5	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus den Combinationen 9 und 13, 10 und 14, 11 und 15, 12 und 16, und 12 und 17, und aus den Combinationen 9 und 18, 10 und 19, 11 und 20, 12 und 21, und 12 und 22, so findet man für das scheinbare Volum des Ameisenäthers in Dilatometer A die Formel:

 $\mathfrak{B} = 6186.0 + 8,3038 t - 0,0011515 t^2 + 0,00028095 t^3$ oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:  $v = 1 + 0,00134236 t - 0,00000018614 t^2 + 0,000000045417 t^3$  (1) ( $L_{gg}$ . 0,12787 - 3 0,26985 - 7 0,65722 - 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No	Тетр.	Scheinbares Volum		
	renap.	beobacht.	berechn.		- cibpi	beobacht.	berechs.	
1 2 3 4	0°,0 2,7 7,7 9,8	1,00028 1,00359 1,01017 1,01301	1,00000 1,00362 1,01035 1,01318	5 6 7 8	15°,0 18 ,3 22 ,5 27 ,7	1,02013 1,02473 1,03086 1,03807	1,02025 1,02478 1,03063 1,03801	

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
		<u> </u>		beobacht.	berechn.
9 (	) und 13 (—)	30°,4 und 39°,0	1,04192 1.04278	1,05437 1,05513	1,05476
10 (	) - 14 (-) ) - 15 (+)	31,0 - 39,2 31,7 - 40,4	1,04381	1,05677	1,05507 1,05692
12 ( 12 (	) - 16 (+) ) - 17 (-)	32 ,2 - 45 ,3 32 ,2 - 46 ,2	1,04454 1,04454	1,06473 1,06649	1,06465 1,06610
9 ( 10 (	) - 18 (—) ) - 19 (+)	30 ,4 - 48 ,5 31 ,0 - 49 ,8	1,04192 1,04278	1,06987 1,07210	1,06984 1,07200
11 (	) - 20 (+)	31,7 - 50,4 32,2 - 51,9	1,04381 1,04454	1,07294 1,07571	1,07299 1,07552
12 (	) - 22 (+)	32,2 - 54,6	1,04454	1,07986	1,08012

111) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer F.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb.	Vol.
1	0,00	3710,7	8	260,8	3846,8	
$ar{2}$	2,7	3723,0	) ğ	35,6	3894,2	
3	7,2	3746.0	10	36,3	3896,2	_
4	9,5	3757,1	11	41,5	3927,7	+
5	14,8	3784,0	12	44,0	3942,7	<u>+</u>
6	18,3	3801,7	13	45,3	3949,7	<u>-</u>
7	22.8	3825.8		1		1

Mit einer kleineren Quantität Ameisenäther wurde weiter beobachtet:

14	<b>32º,3</b>	3720,1	18	46°,8	3799,1	-
15	32 ,8	3723,1	19	50,9	3822,8	_
16	37,7	3748,8	20	56,5	3856,5	+
17	39,1	3756,4	21	63 ,1	3896,1	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus I bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 13, und aus den Combinationen 14 und 18, 15 und 19, 16 und 20, und 17 und 21, so findet man für das scheinbare Volum des Ameisenäthers in Dilatometer F die Formel:

 $\mathfrak{B} = 3710.0 + 4.9676 t + 0.0014585 t^2 + 0.00012271 t^3$ oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,0013390 t + 0,00000039314 t^2 + 0,000000033075 t^3$$
 (2)  
(Lgg. 0,12678 - 3 0,59454 - 7 0,51950 - 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No T	Temp.	Scheinbares Vol		Volum
	Tomp.	beob.	berechn.		тешр.	beob.		berechn.
1 2 3 4 5 6	2 ,7 7 ,2 9 ,5 14 ,8	1,00019 1,00350 1,00970 1,01270 1,01995 1,02472	1,00000 1,00362 1,00967 1,01279 1,02002 1,02483	9 10 11 12	36 ,3 41 ,5 44 ,0	1,03687 1,04965 1,05019 1,05869 1,06272 1,06461	+	1,03681 1,04966 1,05071 1,05861 1,06250 1,06454

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
14 (	) und 18 (—)	32°,3 und 46°,8	1,04477	1,06696	1,06692
15 (		32 .8 - 50 .9	1,04551	1,07351	1.07353
16 (	\ \ - \ \ \ 20 \(\frac{1}{2}\) \ \ - \ \ \ 21 \(\frac{1}{2}\)	37 ,7 - 56 ,5	1,05281	1,08306	1,08287
17 (		39 ,1 - 63 ,1	1,05493	1,09416	1,09437

112) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers A, giebt für das wahre Volum des Ameisenäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0.00136611 t - 0.00000015426 t^2 + 0.000000045413t^3$$
 (1) (Lgg. 0.13549 = 3 0.18825 = 7 0.65718 = 8)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers F:

$$V=1+0.0013628 t+0.00000042502 t^2+0.000000033084 t^3$$
 (11) (Lgg. 0.13444-3 0.62841-7 0.51962-8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V=1+0,00136446t+0,00000013538t^2+0,000000039248t^3$$
 (III)   
(Lgg. 0,13496-3 0,13156-7 0,59382-8)

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Ameisenäther:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	11.	III (Mitt.)		I.	11.	III (Mitt.)
00	1,00000	1,00000	1,00000	30•	1,04207	1,04216	1,04211
5	1,00684	1,00682	1,00683	35	1,04957		
10	1,01368	1,01370	1,01369	40		1,05731	
15	1,02060	1,02065	1,02062	45	1,06531	1,06520	1,06525
20	1,02762	1,02769	1,02766	50		1,07334	
25	1,03476	1,03486	1,03481	55	1,08223	1,08174	

Die Ausdehnung des Ameisenäthers ist früher von Pierre untersucht worden. 1 Volum bei 0° erfüllt:

bei 25° bei 55°
nach meiner Formel III: 1,03481 1,08199
nach Pierre's Formel '): 1,03502 1,08329.

113) Das specifische Gewicht des Ameisenäthers fand ich: mit App. I 0,92544 für 15°,7

- - II 0.92548 - -

Im Mittel 0,92546 für 15°,7; d. i. reducirt: 0,94474 für 0°.

Früher bestimmten:

Pierre 0,93565 für 0°; d. i. red.: 0,93565 für 0° Kopp (früher) 0,9188 - 17; - - 0,9394 - -Liebig 0,912 ?

Meine neuere Bestimmung differirt von der Pierre's um 1 Procent. — Ich halte meine neuere Bestimmung für genauer als meine frühere, weil die von dem Ameisenäther am schwierigsten fern zu haltende Verunreinigung, Aether, das specifische Gewicht leicht zu klein erscheinen lassen kann. Nach dieser neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Ameisenäthers:

bei 0°: 78,328(für A.G. H=1) od. 979,10 (für A.G. O=100) bei 54,9: 84,738 - - - - - - - 1059,2 - - - - -

Essigholzäther (essigsaures Methyloxyd; C6 H6O4).

114) Essigholzäther stellte ich dar durch Destillation von 7 Theilen entwässerten Bleizuckers, 1½ Holzgeist und

1) A. a. O. S 384, Pierre's Formel ist:  $V = 1 + 0,001325204736811 t + 0,000002862484685 t^2 + 0,000000006618006 t^3$ . 2½ Schwefelsäurehydrat, Waschen des Destillats mit Kalkmilch, Zusammenstehenlassen mit (mit wiederholt erneuertem) Chlorcalcium, Abgießen der Flüssigkeit und Rectification derselben.

0,4813 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,8533 Kohlensäure und 0,3575 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C6 H6 O4.
Kohlenstoff	48,35	48,65
Wasserstoff	8,25	8,11
Sauerstoff	43,40	43,24.

115) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corrigirt) B.St. 748mm,3, zeigte Thermometer 6:

		Corr. f. d. Scala.	Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, schwan-			
kend mit der Kugel im	56°,3 bis 56,5	56,5 bis 56,7	56,9 bis 57,1
Dampf, constant	55,7	55,9	56,3.

Der Siedepunkt des Essigholzäthers liegt nach diesen Beobachtungen für 760<sup>mm</sup> B.St. bei 56°,3. Frühere Bestimmungen ergaben:

		(Uncorr. B St.	)	Red. auf $760^{mm}$ B.St.
Kopp (früher)	55°,7	757 mm	(Platin zugegen)	55°,8
Löwig	<b>56</b> , <b>2</b>	<b>730</b>		<b>57</b> ,3
Dumas u. Pél.	58	<b>762</b>		<b>57</b> , <b>9</b>
Pierre	59 ,5	761	(Glasstücke zugeg.	59 ,5.

Keine dieser Beobachtungen ist meines Wissens für die herausragende Thermometerröhre corrigirt; bei allen tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit.

116) Die Ausdehnung des Essigholzäthers bestimmte ich in zwei Versuchsreihen:

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer A.

No.	Temp.	Scheinb. Vol	um. No.	Temp.	Scheinb. V	olum.
<u> </u>	0,0	6185,7	6	17°,6	6330,1	
$\dot{2}$	6.5	6237.2	1 7	18.7	6339,4	
3	9,1	6258,1	8	22 ,5	6372,7	
4	9.7	6263,0	9	23 ,4	6380,8	
5	11,5	6278,0	10	28,0	6421,5	

Mit einer kleineren Quantität des Essigäthers wurde weiter beobachtet:

11	280,2	6192,9	1 1	l 19	420,6	6324.3	I —
12	29 ,1	6200,5	1	20	45,3	6349,6	+
13	29,8	6206,2	1 1	21	47,1	6366,8	i -
14	32,9	6234,8	1 1	22	48,3	6377,5	_
15	33,7	6242,3		23	48 ,9	6382,9	+
16	37,8	6279,5	-	24	50 ,5	6399,6	1 +
17	38,8	6288,9	-	25	52,6	6418,8	+
18	39,3	6292,6	1+	ľ		İ	1

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus den Combinationen 11 und 16, 12 und 17, 13 und 18, 14 und 19 und 15 und 20, und aus den Combinationen 11 und 21, 12 und 22, 13 und 23, 14 und 24 und 15 und 25, so findet man für das scheinbare Volum des Essigholzäthers in Dilatometer A die Formel:

 $\mathfrak{B} = 6186.5 + 7.5406 t + 0.036485 t^2 - 0.00017182 t^3$  oder, das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.0012189 t + 0.0000058976 t^2 - 0.000000027773 t^3$$

$$(Lgg. 0.08597 - 3 0.77067 - 6 0.44363 - 8).$$
(1)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	No. Temp.		Scheinbares Volum		Temp.	Scheinbares Volum	
	F	beob.	berechn	No.		beob.	berechn.
1	00,0	0,99987	1,00000	6	17º,6	1,02321	1,02313
<b>2</b>	6,5	1,00820	1,00816	7	18,7	1,02471	1,02467
3	9,1	1,01157	1,01156	8	22 ,5	1,03010	1,03009
4	9,7	1,01237	1,01235	9	23,4	1,03141	1,03139
5	11,5	1,01479	1,01476	10	28,0	1,03799	1,03814

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechnet
11 ( ) und 16 (-)	28°,2 und 37°,8	1,03844	1,05296	1,05300
12 ( ) - 17 (-)	29,1 - 38,8	1,03978	1,05460	1,05455
13 ( ) - 18 (+)	29,8 - 39,3	1,04083	1,05532	1,05532
14 ( ) - 19 (-)	32,9 - 42,6	1,04549	1,06050	1,06048
15 ( ) - 20 (+)	33,7 - 45,3	1,04672	1,06471	1,06474
11 ( ) - 21 ( -)	28,2 - 47,1	1,03844	1,06760	1,06759
12 ( ) - 22 ( -)	29,1 - 48,3	1,03978	1,06946	1,06950
13 ( ) - 23 (+)	29,8 - 48,9	1,04083	1,07046	1,07045
14 ( ) - 24 (+)	32,9 - 50,5	1,04549	1,07312	1,07301
15 ( ) - 25 (+)	33,7 - 52,6	1,04672	1,07632	1,07639

117) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer F.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb.	7olum.
1 2 3 4 5 6	0°,0 4 ,2 5 ,8 10 ,3 11 ,7 17 ,5 18 ,5	3714,7 3735,1 3742,3 3764,0 3771,3 3800,9 3806,6	9 10 11 12 13 14	23°,2 27 ,7 35 ,7 36 ,0 42 ,4 44 ,0 44 ,4	3829,9 3854,1 3898,0 3899,6 3936,3 3945,3 3947,7	- + + +

Mit einer kleineren Quantität Essigholzäther wurde weiter beobachtet:

16	29°,6	3730,7	21	51°,3	3851,0	l —
17	30,0	3732,3	22	52 ,9	3861,1	_
18	31,5	3740,0	23	54 ,2	3867,9	+
19	32,2	3744,1	24	54 ,3	3868,7	1
20	33 ,1	3749,2	25	62 ,3	3917,7	1

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 15, und aus den Combinationen 16 und 21, 17 und 22, 18 und 23, 19 und 24 und 20 und 25, so findet man für das scheinbare Volum des Essigholzäthers in Dilatometer F die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3714.4 + 4,7893 t + 0,007195 t^2 + 0,000075437 t^3$$
**oder**, das Volum bei  $0^0 = 1$  gesetzt:
 $\mathfrak{p} = 1 + 0,0012894 t + 0,0000019370 t^2 + 0,000000020309 t^3$ 
(2)
(Lgg. 0,11038 - 3 0,28714 - 6 0,30769 - 8)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

	No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		
	Temp.	beob.	berechn		beob.			berechn.	
	1 2 3 4 5 6 7	0°,0 4 ,2 5 ,8 10 ,3 11 ,7 17 ,5 18 ,5	1,00008 1,00557 1,00751 1,01335 1,01532 1,02329 1,02482	1,00541 1,00755 1,01351 1,01539 1,02326	10 11 12 13 14	35 ,7 36 ,0 42 ,4 44 ,0	1,03110 1,03761 1,04943 1,04986 1,05974 1,06216 1,06281	÷	1,03120 1,03764 1,04942 1,04988 1,05970 1,06221 1,06285
	8	22,3	1,02983	1,02994	£ <b>l</b>	'	1	'	] -

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
	35		beobacht.	berechn.
16 ( ) und 21 (-) 17 ( ) - 22 (-) 18 ( ) - 23 (+) 19 ( ) - 24 (+) 20 ( ) - 25 (+)	29°,6 und 51°,3 30 ,0 - 52 ,9 31 ,5 - 54 ,2 32 ,2 - 54 ,3 33 ,1 - 62 ,3	1,04040 1,04097 1,04317 1,04424 1,04554	1,07395 1,07691 1,07884 1,07899 1,09253	1,07399 1,07664 1,07880 1,07897 1,09276

118) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers A, giebt für das wahre Volum des Essigholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0.0012426 t + 0.0000059266 t^2 - 0.000000027633 t^3$$
 (1)  
( $Lgg. 0.09433 - 3 0.77280 - 6 0.44143 - 8$ )

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers F:

$$V = 1 + 0.0013132 t + 0.0000019677 t^2 + 0.000000020355 t^3$$
 (II)   
( $Lgg.$  0.11833 - 3 0.29396 - 6 0.30867 - 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0.0012779 t + 0.0000039471 t^2 - 0.000000003639 t^3$$
 (III) ( $L_{gg}$ .  $0.10650 - 3$   $0.59628 - 6$   $0.56098 - 9$ ).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Essigholzäther:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	11I. (Mitt.)
00	1,00000	1,00000	1,00000	30°	1,04186	1,04172	1,04179
5	1,00636	1,00662	1,00649	35	1,04957	1,04924	1,04940
10	1,01299	1,01335	1,01317	40	1,05741	1,05698	1,05719
15	1,01988	1,02021	1,02004	45	1,06541	1,06492	1,06517
20	1,02700	1,02721	1,02710	50	1,07350	1,07312	1,07331
25	1,03433	1,03438	1,03435	55	1,08167	1,08156	1,08161

Die Ausdehnung des Essigholzäthers ist früher von Pierre untersucht worden. 1 Volum bei 0° erfüllt:

	bei 25°	bei 55°
nach meiner Formel III	1,03435	1,08161
nach Pierre's Formel')	1,03429	1.08079.

119) Das spec. Gewicht des Essigholzäthers fand ich:

mit App. I 0,9373 für 15°,6 - - II 0,9374 - - -

Im Mittel 0,93735 für 15°,6; d. i. red.: 0,95620 für 0°.

Frühere Bestimmungen sind:

Meine neuere Bestimmung differirt von der Dumas's und Péligot's um 1,3, von meiner früheren um 2,5 Procent. Pierre's Angabe ist von allen anderen so verschieden, daßs nicht wohl zu glauben ist, die von ihm angegebene Zahl sey richtig. Ich vermuthe, daßs hier ein Irrthum in der Aufzeichnung der Beobachtung stattgefunden hat.

Nach meiner neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Essigholzäthers:

Essigäther (Essigsaures Aethyloxyd;  $C_8H_8O_4$ ).

120) Essigäther bereitete ich durch Destillation von 10 Th. entwässerten Bleizuckers mit 4 Th. Alkohol und 4 Th Schwefelsäurehydrat. Das Destillat wurde mit Kalkmilch und wiederholt mit sehr vielem Wasser gewaschen, mit öfters erneuertem Chlorcalcium zusammengestellt, abgegossen, recti-

<sup>1)</sup> A. a. O. Seite 387. Pierre's Formel ist: V=1+0,001295954262601 \(\tau+0,000002909820130\) \(t^2+0.00000000425697\) \(t^2\).

ficirt, der zuerst übergehende Theil, welcher Aether enthalten könnte, besonders aufgefangen, was hernach überging wiederum mit Chlorcalcium zusammengebracht, abgegossen und rectificirt.

Von 0,3807 des Destillats erhielt ich bei der Analyse 0,7568 Kohlensäure und 0,3263 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> .
Kohlenstoff	54,22	54,55
Wasserstoff	9,52	9,09
Sauerstoff	36,26	36,36.

121) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corrig.) B.St. 744mm,9, zeigte Thermometer 6:

Corr. f. d. Reduc, auf Scala 760=B.St.

mit der Kugel in der Flüssigkeit sowohl, als in dem Dampf

73°,4 73,7 74,3

Der Siedepunkt des Essigäthers ist hiernach für 760 B. St. 74°,3. Frühere Bestimmungen sind:

(Uncorr.) B. St. Red. auf 760mm B. St. Thénard 71° 750mm 71°,4

Dumas und Boullay 74 760 74.

Bei diesen Beobachtungen tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit; keine der Angaben ist für die herausragende Thermometerröhre corrigirt.

122) Ueber die Ausdehnung des Essigäthers habe ich zwei Versuchsreihen angestellt.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer E:

No.	Temp.	Scheinb. Vo	lum. No.	Temp.	Scheinb. Ve	olum.
1 2 3 4 5 6	0°,0 4 ,8 6 ,1 10 ,1 13 ,6 18 ,9	4679,6 4706,4 4714,0 4739,3 4760,6 4793,1	7 8 9 10 11 12	22°,7 24 ,9 27 ,2 32 ,7 33 ,1 37 ,1	4817,1 4831,2 4846,7 4883,0 4884,5 4911,8	   -   +

Mit einer kleineren Quantität Essigäther wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb.	Vol.	No.	Temp.	Scheinb	. Vol.
13 14 15 16 17 18 19 20	41°,1 42 ,4 44 ,9 45 ,1 45 ,5 55 ,2 56 ,7 57 ,4	4708,6 4717,4 4733,4 4735,2 4737,6 4806,1 4815,7 4821,3	11+1+1+1	21 22 23 24 25 26 27	63°,4 63 ,4 67 ,5 68 ,4 69 ,1 70 ,1 71 ,7	4864,8 4865,2 4896,3 4902,5 4907,7 4915,0 4927,9	++

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 6, aus 7 bis 12, aus den Combinationen 13 und 18, 14 und 20, 15 und 21, 16 und 20, 17 und 22 und 15 und 19, und aus den Combinationen 13 und 23, 14 und 24, 15 und 25, 16 und 24, 17 und 26, und 17 und 27, so findet man für das scheinbare Volum des Essigäthers in Dilatometer E die Formel:

 $\mathfrak{B} = 4679.5 + 5.7173 t + 0.0145254 t^2 + 0.000017614 t^3$ oder, das Volum bei 0° =1 gesetzt:

$$v = 1 + 0.00122177 t + 0.0000031041 t^2 + 0.000000037640 t^3$$
 (1) (Lgg. 0.08699 - 3 0.49193 - 6 0.57565 - 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Тетр.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Schein	bares Volum
		beob.	berechn.		2 ош.р.	beob.	berechn.
1	00,0	1,00002	1,00000	7	220,7	1,02940	1,02937
2	4,8	1,00575	1,00594	8	24,9	1,03242	1,03240
3	6,1	1,00737	1,00757	9	27,2	1,03573	1,03561
4	10 ,1	1,01278	1,01266	10	32,7	1,04349	<b>— 1,04340</b>
5	13 ,6	1,01733	1,01720	11	33 ,1	1,04381	+ 1,04398
6	18,9	1,02428	1,02423	12	37.1	1,04964	+ 1,04979

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
110.	bei	****	beobacht.	berechn.
13 (-) und 18 (-) 14 (-) - 20 (-) 15 (+) - 21 (+) 16 (-) - 20 (-) 17 (+) - 22 (+) 15 (+) - 19 (+) 13 (-) - 23 (-) 14 (-) - 24 (-) 15 (+) - 25 (+) 16 (-) - 24 (-) 17 (+) - 26 (+) 17 (+) - 27 (+)	41°,1 und 55°,2 42 ,4 - 57 ,4 44 ,9 - 63 ,4 45 ,1 - 57 ,4 45 ,5 - 63 ,4 44 ,9 - 56 ,7 41 ,1 - 67 ,5 42 ,4 - 68 ,4 44 ,9 - 68 ,4 45 ,1 - 68 ,4 45 ,5 - 70 ,1 45 ,5 - 71 ,7	1,05571 1,05767 1,06146 1,06176 1,06237 1,06146 1,05571 1,05767 1,06146 1,06176 1,06237 1,06237	1,07757 1,08096 1,09093 1,08106 1,09098 1,07799 1,09779 1,09917 1,10055 1,09927 1,10215 1,10504	
Possendorff's Annal	RA LYYII			<i>18</i>

123) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer D.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb.	Vol.
1	0,00	4691,0	7	22°,5	4827,5	Ī
2	4,7	4717,8	8	24,7	4841,4	}
3	6.0	4725,9	9	26.9	4856,1	1
4	10 ,1	4750,1	10	34 ,7	4908,4	i -
5	13 ,8	4771,9	11	38,6	4934,6	<b>)</b> +
· <b>6</b>	18,9	4804,0	12	39 ,4	4939,9	1 +

Mit einer kleineren Quantität Essigäther wurde weiter beobachtet:

13	410,5	4705,3	1-1	22	58°,5	4822,9	1 +
14	42,2	4710,5	-	23	62 ,3	4850,1	+
15	45 ,7	4732,2	1 + 1	24	64 ,1	4861.9	1 +
16	46,5	4737,7	-	25	66 ,1	4879,6	l -
17	47,0	4741,4	1+1	26	67,4	4887.9	1 +
18	48,4	4752,1	1+1	27	69 ,9	4909,6	<u> </u>
19	54,0	4790,2	<u>-</u>	28	72,7	4929,7	_
20	55 ,9	4804,5	_	29	72,8	4929,6	+
21	57 ,7	4817,8	_	30	74 ,8	4944,8	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 6, aus 7 bis 12, aus den Combinationen 13 und 19, 14 und 20, 15 und 22, 16 und 21, 17 und 23 und 18 und 24, und aus den Combinationen 13 und 25 14 und 27, 15 und 26, 16 und 28, 17 und 29 und 18 und 30, so findet man für das scheinbare Volum des Essigäthers in Dilatometer D die Formel:

 $\mathfrak{B} = 4689.1 + 6,0001 t + 0,0057248 t^2 + 0,00092512 t^3$  oder, das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00127959 t + 0.0000012209 t^2 + 0.000000019729 t^3$$
(2)  
(Lgg. 0.10707 - 3 0.08667 - 6 0.29511 - 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Тетр.	Scheinbares Volum		
		beob.	berechn.		- Cump.	beob.		berechn.
1	00,0	1,00041	1,00000	7	220,5	1,02952		1.02964
2	4,7	1,00612	1,00604		24 ,7	1,03248		1,03265
3	6,0	1,00785	1,00772	9	26 ,9	1,03561		1,03568
4	10,1	1,01301	[1,01307]	10	<b>34</b> ,7	1,04677	_	1,04669
5	13,8	1,01766	1,01794		· 38 ,6	1,05236	+	1,05234
6	9, 18	1,02450	1,02475	12	39,4	1,05349	+	1,05352

## Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	ZI	
		,,,,,	beobacht.	berechn.
14 (-) - 20 (-) 42 15 (+) - 22 (+) 45 16 (-) - 21 (-) 46 17 (+) - 23 (+) 47 18 (+) - 24 (+) 48 13 (-) - 25 (-) 41 14 (-) - 27 (-) 42 15 (+) - 26 (+) 45 16 (-) - 28 (-) 46 17 (+) - 29 (+) 47	0,5 und 54°,0 2,2 - 55,9 3,7 - 58,5 5,5 - 57,7 7,0 - 62,3 3,4 - 64,1 1,5 - 66,1 2,2 - 69,9 1,7 - 67,4 1,5 - 72,7 1,4 - 74,8	1,05661 1,05765 1,06291 1,06412 1,06489 1,06703 1,05661 1,05765 1,06291 1,06412 1,06408 1,06703	1,07567 1,07876 1,08328 1,08211 1,08930 1,09168 1,09575 1,10235 1,09788 1,10724 1,10716 1,11030	1,07577 1,07880 1,08300 1,08168 1,08923 1,09224 1,09561 1,10215 1,09783 1,10706 1,10723

124) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers E, giebt für das wahre Volum des Essigäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0.00124505 t + 0.0000031325 t^3 + 0.0060000038363 t^3$$
 (1)  
( $Lgg. 0.09519 - 3 0.49589 - 6 0.58391 - 9$ )

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers D:

$$V = 1 + 0.00130256 t + 0.0000012503 t^2 + 0.000000019757 t^3$$
 (II) (Lgg. 0.11479 - 3 0.09701 - 6 0.29572 + 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V=1+0.0012738t+0.0000021914t^2+0.000000011797t^3$$
 (III)  $(L_{gg}, 0.10510-3, 0.34072-6, 0.07177-8).$ 

Folgende Tabelle giebt die Endresultate der beiden Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Essigäther:

Temp.	VV	VVahres Volum.			Wahres Volum.		
	I.	11.	III (Mitt.)	Temp.	1.	II.	III (Mitt.)
00	1,00000	1,00000	1,00000	40°	1,05506	1,05536	1,05521
5	1,00631	1,00654	1,00642	45	1,06272	1,06294	1,06283
10	1,01276	1,01318	1,01297	50	1,07056	1,07073	1,07064
15	1,01939	1,01989	1,01964	55	1,07860	1,07871	1,07865
20	1,02618	1,02671	1,02644	60	1,08681	1.08692	1,08686
25	1,03315	1,03365	1,03340	65	1,09521	1,09537	1,09529
30	1,04027	1,04074	1,04050	70	1,10382	1,10409	1,10395
35	1,04758	1,04797	1,04778	75	1,11262	1,11305	1,11284

125) Das specifische Gewicht des Essigäthers fand ich:

mit App. I 0,89260 für 15°,9; d. i. reducirt: 0,91048 für 0°
- - II 0,89277 - 15 ,7; - - 0,91044 - 
Im Mittel 0,91046 für 0°

Frühere Bestimmungen sind:

Thénard 0,866 für 7°; d. i. reducirt: 0,874 für 0° Liebig 0,89 - 15; - - 0,907 - -

Thénard's Beobachtung wurde wahrscheinlich an einem Präparat gemacht, welches mit Aether verunreinigt war.

Nach meiner Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Essigäthers: bei 0°: 96,654 (für A.G. H=1) od. 1208,2 (für A.G. O=100) bei 74,3: 107,44 - - - - - 1343,0 - - - -

## Butterholzäther 1) (buttersaures Methyloxyd; C10 H10 O4).

126) Butterholzäther bereitete ich durch Destillation von buttersaurem Natron mit eben so viel Schwefelsäure und halb so viel Holzgeist; das zuerst Uebergehende wurde wiederholt zurückgegossen, sodann dem Destillat Wasser zugesetzt, der oben aufschwimmende Aether mit Kalkmilch gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die von dem Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit kam bei 85° in's Sieden; der Siedepunkt stieg rasch bis 91,3, von wo an er sich nur langsam änderte. Das Thermometer zeigte 92,1, als die Kugel desselben frei von Flüssigkeit geworden war, und stieg dann noch (die Kugel im Dampf) bis 94°,5, wo es sich sehr constant erhielt. (Diese Angaben sind weder corrigirt für die herausragende Thermometerröhre, noch für den B.St.)

0,2976 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,6314 Kohlensäure und 0,2601 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach	C10 H10 O4.
Kohlenstoff	<b>57,86</b>	58,82	
Wasserstoff	9,71	9,80	
Sauerstoff.	32,43	31,38	•

<sup>1)</sup> Die drei Flüssigkeiten, deren Untersuchung jetzt solgt, standen mir nur

127) Bei der Siedepunktsbestimmung dieses Destillats, (corrigirt) B.St. 736<sup>mm</sup>, 4, zeigte Thermometer 6 successive:

	. :	Corr. f. d. Scala.	Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B. St.
mit der Kugel in der Flüs- sigkeit, bei anfangendem	•		
Sieden	85°,7	86°,2	87°,1
rasch steigend bis	90 ,4	91 ,0	91,9
dann sehr langsam steigend	•		
bis	91,3	91 ,9	92 ,8
mit der Kugel balb im Dampf mit der Kugel ganz im Dampf,	92 ,6	93 ,2	94 ,1
sehr constant	94 ,3	95 ,0	95 ,9.

Nach diesen Beobachtungen ist der Siedepunkt des Butterholzäthers für 760mm B.St. zu 95°,9 zu setzen. Pelouze und Gélis Angabe, er sey gegen 102°, ist zu hoch.

128) Die Ausdehnung des Butterholzäthers habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer B:

No.	Temp.	Scheinb.	Volum.	No	Temp.	Scheinb. V	olum.
1 2 3 4 5	7°,1 8 ,3 13 ,4 21 ,5 38 ,5	3569,8 3574,9 3596,4 3632,3 3710,6	_	6 7 8 9	40°,7 50 ,2 51 ,8 55 ,6	3721,3 3768,6 3776,4 3795,9	+ -+ +

Mit einer kleineren Quantität Butterholzäther wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. V	olum.	No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
 10	51°,0	3604,6		18.	75°,0	3727,7	+
11	52,1	3610.2	1 1	19.	83,7	3775,2	<u> </u>
12	53 ,5	3616,8	-1	20	85 ,6	3786,5	_
13	54 ,3	3620,9	! + 1	21	86 ,0	3789,0	! =
14	60 ,9	3654,0	1 1	22	86 ,2	3790,2	l —
15	71,3	3707,7	$\perp \dot{\perp} \mid$	23	87,3	3796,0	+
16	72,5	3713,5	+	24	87 ,6	3797,7	1
17	74,6	3725,4	1 - 1	25	88 ,0	3800,7	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus den

in verhältnismässig kleiner Quantität zu Gebot, und ich konnte deshalb eine Reinigung durch fractionirte Destillation, wie sie wünschenswertligewesen wäre, nicht vornehmen.

Combinationen 10 und 15, 11 und 17, 12 und 19, 13 und 16, 14 und 18, und aus den Combinationen 10 und 20, 11 und 21, 12 und 22, 13 und 23, 14 und 24, und 14 und 25, so findet man für das scheinbare Volum des Butterholzäthers in Dilatometer B die Formel:

 $\mathfrak{B} = 3539.2 + 4.2258 t + 0.004309 t^3 + 0.0004739 t^3$ oder, das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00119403 t + 0.0000012175 t^2 + 0.000000013390 t^3$$
 (1) (Lgg. 0.07701 - 3 0.08548 - 6 0.12679 - 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temn	Scheinbares Volum			
	- 0	beob.	berechn			beob.		berechn.	_
· 1	70,1	1,00865	1,00854	6	40°,7	1,05145	+	1,05152	•
<b>2</b>	8,3	1,01009	1,01000	7	50 ,2	1,06482		1,06470	
3	13,4	1,01616	1,01625	8	51,8	1,06702	+	1,06698	
4	21,5	1,02631	1,02636	9	55 ,6	1,07253	+	1,07245	
5	38 ,5	1,04843	- 1,04853	ĺ			•	1	

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	20		
			beobacht.	berecho.	
10 (-) und 15 (-) 51° 11 (-) - 17 (-) 52°, 12 (-) - 19 (-) 53°, 13 (+) - 16 (+) 54°, 14 (+) - 18 (+) 60°, 10 (-) - 20 (-) 51°, 11 (-) - 21 (-) 52°, 12 (-) - 22 (-) 53°, 13 (+) - 23 (+) 54°, 14 (+) - 24 (+) 60°,	1 - 74,6 5 - 83,7 3 - 72,5 9 - 75,0 0 - 85,6 1 - 86,0 5 - 86,2 3 - 87,3	1,06584 1,06740 1,06941 1,07057 1,08026 1,06584 1,06740 1,06941 1,07057 1,08026	1,09633 1,10146 1,11625 1,09795 1,10205 1,11963 1,12026 1,12068 1,12238 1,12274	1,09617 1,10141 1,11632 1,09807 1,10205 1,11953 1,12021 1,12055 1,12243 1,12293	

129) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer C:

3

Mit einer kleineren Quantität Butterholzäther wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. V	olum.	No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
10	50°.7	3926,8	1-1	19	720,9	4051,4	1+
11	52,9	3939,4	_	20.	76 ,3	4070,7	1 +
12	54 ,0	3944,4	1 - 1	21	85 ,5	4126,1	<u> </u>
13	54,8	3949,2	+	22	86,7	4133,8	+
14	61,2	3984,2	1 + 1	23	90,2	4156,9	· -
15	71,2	4040,8	1 - 1	24	92 ,1	4168,8	_
16	71,6	4043,3		25	92 ,2	4169,2	+
17	72 ,4	4048,1		26	92 ,3	4169,4	1 4
18	72,7	4049,6	1+1	27	94 ,6	4184,2	1 🕂

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus den Combinationen 10 und 16, 11 und 17, 12 und 21, 13 und 19, 14 und 20 und 14 und 22, und aus den Combinationen 10 und 21, 11 und 23, 15 und 24, 13 und 25, 14 und 26 und 18 und 27, so findet man für das scheinbare Volum des Butterholzäthers in Dilatometer C die Formel:

 $\mathfrak{B} = 3875,6 + 4,4463 t + 0,0090864 t^2 + 0,000023952 t^3$ 

oder, das Volum bei 0° == 1 gesetzt:

$$v = 1 + 0,00114726 t + 0,0000023445 t^2 + 0,00000000061801 t^3$$
 (2)  
(Lgg. 0,05966 - 3 0,37005 - 6 0,79100 - 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No. Tem	Temp.	Scheinbares Volum		
	Temp.	beobacht,		berechn.			beobacht.		berechn.
1 2 3 4 5	6°,9 8,1 13,1 21,3 37,5	1,00805 1,00942 1,01546 1,02562 1,04652	-	1,00803 1,00944 1,01544 1,02556 1,04665	6 7 8 9	38°,4 50 ,5 52 ,7 57 ,1	1,04799 1,06466 1,06783 1,07434	+-++	1,04786 1,06472 1,06787 1,07430

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	<b>2</b> u		
110.	Bei	Wie	beobacht.	berechnet	
10 (-) und 16 (-)	50°,7 und 71°,6	1,06501	1,09661	1,09643	
11 (-) - 17 (-)	52,9 - 72,4	1,06816	1,09763	1,09770	
12 (-) - 21 (-)	54 ,0 - 85 ,5	1,06976	1,11904	1,11909	
13 (+) - 19 (+)	54,8 - 72,9	1,07093	1,09864		
	61.2 - 76.3	1,08041	1,1038	1 / <b>1'10</b> 338	

No.	bei	wie	. 20		
1.0.			beobach.	berechn:	
14 (+) und 22 (+) 10 (-) - 21 (-) 11 (-) - 23 (-) 15 (-) - 24 (-) 13 (+) - 25 (+)	61°,2 und 86°,7 50 ,7 - 83 ,5 52 ,9 - 90 ,2 71 ,2 - 92 ,1 54 ,8 - 92 ,2	1,06501 1,06816 1,09580	1,12098 1,11906 1,12713 1,13051 1,13059	1,12112 1,11909 1,12710 1,13038 1,13055	
14 (+) - 26 (+) 18 (+) - 27 (+)	61,2 - 92,3 72,7 - 94,6	1,08041	1,13063 1,13466	1,13072 1,13474	

130) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers B, giebt für das wahre Volum des Butterholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0.00121956 t + 0.0000012480 t^2 + 0.000000013421 t^3$$
 (1 (Lgg.  $0.08620 - 3$   $0.09621 - 6$   $0.12778 - 8$ )

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers G:

$$V = 1 + 0.00117174 t + 0.0000023726 t^3 + 0.0000000062375 t^3$$
 (II) (Lgg.  $0.06883 - 3$   $0.37522 - 6$   $0.79502 - 9$ ).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00119565 t + 0,0000018103 t^2 + 0,0000000098292 t^3$$
 (III) ( $Lgg. 0,07760 = 3 0,25775 = 6 0,99252 = 9$ ).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Butterholzäther:

Тетр.	W	abres V	olum.	Temp.	Wahres Volum			
	I.	II.	III (Mitt.)		1.	11	111 (Mitt.).	
00	1,00000	1,00000	1,00000	55°	1,07308	1,07266	1,07287	
5	1,00613	1,00592	1,00603	60	1,08056	1,08019	1,08037	
10	1,01234	1,01197	1,01216	65	1,08823	1,08789	1,08806	
15	1,01862	1,01813	1,01837	70	1,09608	1,09579	1,09594	
20	1,02500	1,02443	1,02471	75	1,10415	1,10385	1,10400	
25	1,03148	1,03077	1,03113	80	1,11242	1,11211	1,11226	
30	1,03807	1,03746	1,03776	85	1,12092	1,12057	1,12074	
35	1,04479	1,04419	1,04449	90	1,12965	1,12923	1,12944	
40	1,05164	1,05107	1,05135	95	1,13863	1,13807	1,13835	
45	1,05863	1,05810	1,05836	100	1,14786	1,14714		
50		1.06530					•	

131) Das spec. Gewicht des Butterholzäthers fand ich: mit App. I 0,9046 für 15°,5

- II · 0,9044 - - -

Im Mittel 0,9045 für 15°,5; d. i. reduc.: 0,92098 für 0°.

Hiernach ist das specifische Volum des Butterholzäthers: bei 0° 110,75 (für A. G. H=1) od. 1384,4 (für A.G. O=100) - 95°.9 126.26 - - - - - 1578,2 - - - - -

Butteräther (Butttersaures Aethyloxyd; C12H12O4).

132) Butteräther bereitete ich nach Pelouze und Géli's Methode, durch Mischen von Weingeist, Buttersäure
und Schweselsäurehydrat. Außer dem unmittelbar sich oben
abscheidenden Butteräther erhält man noch etwas desselben
durch fractionirte Destillation der unteren Schicht Flüssigkeit. — Der so erhaltene Butteräther wurde mit Kalkmilch
gewaschen, mit (wiederholt erneuertem) Chlorcalcium getrocknet, abgegossen und rectificirt. Das Sieden begann
bei 96°; das Thermometer stieg schnell bis 109°,4, und änderte dann seinen Stand nur langsam. Was jetzt überging
wurde besonders ausgesangen. Als die Flüssigkeit im Destillationsgesäs sich so weit verringert hatte, das die Kugel
des Thermometers sich im Damps besand, zeigte dieses 112°,6.
(Diese Temperaturangaben sind weder für die herausragende Thermometerröhre noch für den B.St. corrigirt.)

0,5262 des bei einer höheren Temperatur als 109°,4 übergegangenen Destillats gaben mir bei der Analyse 1,1780 Kohlensäure und 0,4855 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C12 H12 O4.
Kohlenstoff	61,06	62,07
Wasserstoff	10,25	10,34
Sauerstoff	28,69	27,59.

133) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corr.) B. St. 755<sup>mm</sup>,9, zeigte Thermometer 6 successive:

Corr. f. d. Reduc. auf Scala 760mm B.St.

mit der Kugel in der Flüssigkeit, bei anfangendem Sieden rasch steigend bis

106°,2 107°,3 107°,5 110,9 112,0 112,2

wo es anscheinend constant blieb; bei längerem Sieden stieg es aber

Corr. f. d. Red. auf Scala. 760=B.St

noch langsam, und zeigte bei der letzten Beobachtung 113°,0 114°,1 114°,3 dann, als noch mehr Flüssigkeit abdestillirt war, mit der Kugel im Dampf 113,5 114,6 114,8.

Lerch und Pelouze und Gélis geben als den Siedepunkt des Butteräthers (wohl ohne alle Correction) 110° an. Diese Angabe erinnert an diejenige unter den obigen Beobachtungen, wo der Siedepunkt constant zu seyn schien, aber es nicht war. — Nach den vorstehenden Versuchen ist der Siedepunkt des Butteräthers für 760° B. St. 114° 8.

134) Ueber die Ausdehnung des Butteräthers habe ich viele Versuche angestellt, ohne zu einem ganz genügenden Resultat zu kommen. Ich will hier nur diejenigen specieller mittheilen, welche mir der Wahrheit sich am meisten zu nähern scheinen. Uebrigens zeigt wohl gerade das Folgende, wie nützlich es ist, sich nie mit Einer Versuchsreihe zu begnügen, sondern mehrere von einander ganz unabhängige anzustellen; man nimmt so Fehlerquellen wahr, die bei Einer Versuchsreihe verborgen geblieben wären.

Bei einer ersten Versuchsreihe über die Ausdehnung des eben besprochenen Destillats machte ich (mit Thermometer 9 und Dilatometer G) 21 Beobachtungen für Temperaturen zwischen 11° und 104°; vollständig berechnet, gaben diese die (für die Glasausdehnung corrigirte) Formel:

 $V=1+0.00124459\ t+0.00000083709\ t^2+0.000000012234\ t^3$  (1) (Lgg. 0.09503-3 0.92278-7 0.08757-8) nach welcher V für  $50^\circ=1.06585$ , für  $90^\circ=1.12772$ , für  $115^\circ=1.17281$ .

Bei einer zweiten Versuchsreihe bildete sich, als die Temperatur auf etwa 100° gestiegen war, in der Dilatometerkugel ein Dampfbläschen (es war das einzige Mal, dass dieses statt hatte). Ich lies deshalb alle hier angestellten Versuche unberechnet.

Bei einer dritten Versuchsreihe machte ich (mit Thermometer 3 und Dilatometer E) 21 Beobachtungen für Temperaturen zwischen 13° und 104°; vollständig berechnet, gaben diese die (für die Glasausdehnung corrigirte) Formel:  $V=1+0.00126628 t+0.000000063615 t^2+0.0000000018423 t^3$  (III) (Lgg. 0.10253-3 0.80356-8 0.26536-8). nach welcher V für  $50^{\circ}=1.06577$ , für  $90^{\circ}=1.12792$ , für  $115^{\circ}=1.17448$ .

Da diese beiden Formeln zu verschiedene Resultate für das Volum in der Nähe des Siedepunkts gaben, stellte ich eine vierte Versuchsreihe an (mit Thermometer 8 und Dilatometer B). 20 Beobachtungen für Temperaturen zwischen 10° und 106° gaben, vollständig berechnet, die (für die Glasausdehnung corrigirte) Formel:

 $V=1+0.00112504\ t+0.0000027816\ t^2+0.0000000026336\ t^3$  (IV) (Lgg. 0.05117-3 0.44430-6 0.42055-9) nach welcher V für  $50^\circ=1.06353$ ; für  $90^\circ=1.12570$ ; für  $115^\circ=1.17018$ .

Obgleich bei der Ableitung jeder Formel die Beobachtungen und die Berechnungen sehr genügend stimmten, differirten also doch die Endresultate so bedeutend, dass eine Fehlerquelle vorhanden seyn musste. Die Beobachtungen über den Siedepunkt und die bei der zweiten Versuchsreihe wahrgenommene Bildung eines Dampfbläschens leiteten auf die Vermuthung, dass dem Butteräther eine flüchtigere Substanz (wahrscheinlich Aether) beigemischt sey, die durch Erhitzung bis zu 110° noch nicht vollständig davon geschieden worden war. Je nachdem bei der Füllung eines Dilatometers die Flüssigkeit mehr oder weniger oft und lange zum Sieden gebracht wurde, konnte die in der Kugel des Dilatometers enthaltene Flüssigkeit mehr oder weniger von der slüchtigeren Substanz enthalten, und danach eine verschiedene Ausdehnung zeigen.

Ich destillirte also von dem Butteräther langsam so viel ab, dass der Rückstand gerade noch zur Füllung zweier Dilatometer hinreichte. Die beiden Versuchsreihen (fünfte und sechste) gaben Resultate, welche von den früher erhaltenen bedeutend verschieden waren. Auch unter sich selbst wichen diese neueren Resultate noch so stark ab, dass man auch sie nur für annähernd richtig kalten durste; ich nahm unten das Mittel aus den Ergebnissen beider Ver-

suchsreihen, obgleich sie ziemlich verschieden sind, weil sie wahrscheinlich unter einander weniger abweichen, als von der Wahrheit.

Die beiden Versuchsreihen, wo die oben besprochene Fehlerquelle zwar nicht ganz entfernt, aber doch möglichst vermindert war, gaben folgende Resultate:

135) Fünfte Versuchsreihe. Thermometer 6 und Dilatometer B:

No.	Temp.	Scheinbares	Volum.	No.	Temp.	Scheinbares	Volum.
1	15°,3	3566,4		7	46°,0	3701,8	_
2	19,5	3583,7		8	46,7	3704,8	+
3	22 ,7	3597,9		9	59 ,9	3768,6	<u> </u>
4	35 ,0	3651,4	-	10	60 ,8	3772,2	+
5	41 ,7	3681,9	_	11	62 ,2	3779,7	_
6	42 ,5	3685,1	1 + 1	12	66 ,1	3799,9	+

Mit einer kleineren Quantität Butteräther wurde weiter beobachtet:

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 16, 14 und 17, 13 und 18 und 15 und 19, so findet man für die scheinbare Ausdehnung des Butteräthers in Dilatometer B die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3504,4 + 3,9565 t + 0,0060662 t^2 + 0,000024465 t^3$$

oder, das Volum bei 0°=1 gesetzt:

$$v = 1 + 0.00112903 t + 0.0000017310 t^2 + 0.0000000069813 t^3$$
 (5) (Lgg.  $0.05270 - 3$   $0.23830 - 6$   $0.84394 - 9$ ).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.		Temp.	Schein	No.	Temp.	Scheinbares Volum				
110.		р.	beob.		berechn.		F	beob.		berechn.
	1	15°,3	1,01760		1,01770	7	46°,0	1,05633	_	1,05627
	2	19,5	1,02263		1,02272	8	46,7	1,05718		1,05722
	. 3	22,7	1,02666		1,02660	9	59,9	1,07539	÷	1,07534
	4	35 ,0	1,04195	_	1,04194	10	60,8	1,07642	+	1,07661
	5	41,7	1,05065	_	1,05060	11	62,2	1,07856	÷	1,07860
	6	42.5	1.05157	+	1,05165	15	1, 33 /	1,08432	1 +	1508431

## Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu		
			<b>beoba</b> chtet	berechnet.	
13 (-) und 16 (-)	74°,6 und 103°,0	1,09675	1,14217	1,14228	
14 (十) - 17 (十)	78,9 - 105,8	1,10329	1,14698	1,14710	
13 (-) - 18 (-)	74,6 - 105,8	1,09675	1,14714	1,14710	
15 (+) - 19 (+)	81,3 - 108,7	1,10698	1,15233	1,15215	

## 136) Sechste Versuchsreihe. Thermometer 8 und Dilatometer F.

No.	Temp.	Scheinb. Vol	um. No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
1	120,0	3702,0	7	46°,5	3860,9	-
2	15 ,7	3718,5	8	47,0	3863,4	+
3	19,7	3736,1	9	61,3	3934,7	-
4	23,3	3751,8	10	62 ,9	3943,4	工
5	42,7	3842,6	- 11	63 ,6	3947,3	+
6	43,2	3844,7	+ 1 12	65 ,7	3957,6	+

Mit einer kleineren Quantität Butteräther wurde weiter beobachtet:

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 17, 14 und 19, 15 und 18 und 16 und 20, so findet man für das scheinbare Volum des Butteräthers in Dilatometer F die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3649.8 + 4.2994 t + 0.0030325 t^2 + 0.000044067 t^3$$
  
oder, das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.00117798 t + 0.00000083086 t^2 + 0.000000012074 t^3$$
 (6) (Lgg. 0.07114 - 3 0.91953 - 7 0.08184 - 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No	Temp.	Scheinbares	Volum	No.	Temp.	Scheinh	aeres Volum
	- cmp.	beob.	berechn		- Jup.	beob.	berechn.
1	120,0	1,01430	1,01428	7	46°,5	1,05784	- 1.05779
2		1,01882	1,01874			1	
3	19,7	1,02379	1,02362	9		1,07806	
4	23,3	1,02795	1,02805	10	62 ,9	1,08044	- 1,08038
5	42,7	1,05282 —	1,05276		63 ,6	1,08151	+ 1,08139
6		1,05340 十	1,05341	12	65 ,7	1,08433	1,08411

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	beobacht. ben	de.
13 (-) und 17 (-) 14 (-) - 19 (-) 15 (+) - 18 (+) 16 (+) - 20 (+)	77 .4 - 109 .4 78 .7 - 105 .6	1,10176 1,10374	1,15457 1,15 1,14785 1,14	54 <b>62</b> 1788

137) Die Formel 5), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers B, giebt für das wahre Volum des Butteräthers den Ausdruck:

 $V=1+0.00115456\ t+0.0000017598\ t^2+0.00000000070255\ t^3$  (V) (Lgg. 0.06242-3 0.24546-6 0.84668-9) und die Formel 6), corrigirt für die Glasausdehnung det Dilatometers F:

 $V=1+0.00120179\ t+0.0000008589\ t^2+0.000000012094\ t^3\ (VI)\ (Lgg. 0.07982-3 0.93394-7 0.08257-8).$ 

Das Mittel aus beiden ist:

 $V=1+0.00117817\ t+0.0000013093\ t^2+0.000000009560\ t^3$  (VII) (Lgg. 0.07121-3 0.11704-6 0.98046-9).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate der fünften und sechsten Versuchsreihe, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Butteräther:

Tem-	1.		Tem-	VVahres Volum.			
perat.	V.	VI.	VII (Mitt.)	perat.	v.	VI.	VII (Mitt.)
00	1,00000	1,00000	1,00000	60°	1,07713	1,07780	1,07747
5	1,00581	1,00603	1,00592	65	1,08442	1,08506	1,08474
10	1,01174	1,01212	1,01193	70	1,09185	1,09248	1,09216
15	1,01774	1,01826	1,01800	75		1,10006	1,09975
20	1,02385	1,02448	1,02417	80	1,10723	1,10783	1.10753
25	1,03007	1,03077	1,03042	85	1,11516	1,11581	1,11548
30	1,03641	1,03715	1,03678	90	1,12328	1,12394	1,12361
35	1,04287	1,04363	1,04325	95	1,13158	1,13229	1,13193
40	1,04945	1,05021	1,04983	100	1,14008	1,14086	1,14047
45	1,05616	1,05692	1,05654	105	1,14876	1,14966	1,14921
50	1,06301	1,06375	1,06338	110	1,15764	1,15868	1,15816
55	1,06999	1,07071	1,07035	l115	1,16674	1,16795	1,16735

- 138) Das specifische Gewicht des Butteräthers fand ich: mit App. I 0,8906 für 13",0 - - II 0,8907 - -

Im Mittel 0,89065 für 13°,9; d. i. red. nach VII: 0,90412 für 0°.

Diese Beobachtungen waren an dem oben (132) beschriebenen Destillat angestellt. Nach dem mittleren Resultat derselben und nach der Ausdehnung wie sie durch Formel VII gegeben ist, ist das spec. Volum des Butteräthers:

bei 0° 128,30 (für A. G. H=1).od. 1603,8 (für A. G. O=100) bei 114,8 149,73 - - - - - 1871,6 - - - -

Valerian holzāther (Valeriansaures Methyloxyd;  $C_{12}H_{12}O_4$ ).

139) Valerianholzäther bereitete ich theils durch Destillation von valeriansaurem Natron mit Schwefelsäure und Holzgeist, theils (weil nach der vorhergehenden Darstellungsart, wenn auch wiederholt cohobirt wird, viel Valeriansäure frei bleibt, indem der Holzgeist früher überdestillirt) durch Auflösen von Valeriansäure in Holzgeist, Durchleiten von Salzsäuregas bis zur Sättigung und Abscheiden des Valerianholzäthers durch Zusatz von Wasser. Das auf beiderlei Art gewonnene Präparat wurde mit kohlensaurem Natron gewaschen, und mit Chlorcalcium getrocknet. Die von den Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit kam bei 108° in's Sieden; der Siedepunkt stieg schnell bis 114°,5, dann während des Ueberdestillirens langsam bis 118°. (Die Kugel des Thermometers tauchte in die Flüssigkeit; die Temperaturangaben sind nicht corrigirt.)

0,4123 des Destillats gaben mir 0,9252 Kohlensäure und 0,3834 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
Kohlenstoff	61,20	62,07
Wasserstoff	10,33	10,34
Sauerstoff:	28,47	27,59.

140) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corrig.) B.St. 744-4, zeigte Thermometer 6:

	C		Reduc. auf
mit der Kugel in der Flüssigkeit, bei an-		Scala	760== B.SL
fangendem Sieden	108°.0	109°,2	109*.8
	114,4	115 ,6	116 ,2

und hielt sich hier constant. Die geringe Quantität Valerianholzäther, die ich hatte, war Ursache, das ich die Bestimmung des Siedepunkts im Dampf unterließ. — Nach obiger Beobachtung ist also der Siedepunkt des Valerianholzäthers für 760<sup>mm</sup> B.St. 116°,2; ich hatte früher dasur 114° bis 115° beobachtet für 756<sup>mm</sup> B.St. (diese Beobachtung war nicht corrigirt für die herausragende Thermometerröhre.)

141) Die Ausdehnung des Valerianholzäthers untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 8 und Dilatometer F:

No.	Temp.	Scheinb. Vo	lum. No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
1 2 3	5°,5 7 ,6 9 ,2	3703,0 3711,7 3718,5	5 6 7	48°,6 49 ,0 59 ,4	3893,3 3895,1 3946,1	<del> </del>
4	12,9	3733,8	1 8	59 ,8	3948,0	+

Mit einer kleineren Quantität Valerianholzäther wurde weiter beobachtet:

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 3 bis 6, aus 5 bis 8, und aus den Combinationen 9 und 13, 10 und 15, 11 und 14 und 12 und 16, so findet man für das scheinbare Volum des Valerianholzäthers in Dilatometer F die Formel:

 $\mathfrak{B} = 3680.8 + 4.0283 t + 0.0058635 t^2 + 0.000024962 t^3$  oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.0010944 t + 0.0000015929 t^2 + 0.00000000067816 t^3$$
 (1) (Lgg. 0.03917 - 3 0.20220 - 6 0.83133 - 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	. Temp. Scheinbares		es Volum	Volum No. T		Scheinbares Volum		
		beobacht.	berechn.		ı olup.	beobacht		berechn.
1	5°,5	1,00603	1,00607	5	48°.6	1,05773	-	1.05773
2	7,6	1,00840	1,00841	6	49,0	1,05822	+	1,05825
3	9,2	1,01024	1,01021	7	59 ,4	1,07208	-	1,07205
4	12,9	1,01440	1,01441	8	59,8	1,07259	1+1	1.07259

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	2u		
	Del	****	beobacht.	erechnet.	
	61,0 - 101,3 61,8 - 95,7	1,07205 1,07423 1,07531 1,07849	1,13422 1,12490	1,12353 1,13426 1,12526 1,13883	

142) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 6 und Dilatometer B.

No.	Temp.	Scheinb. Vo	olum   No.	Temp.	Scheinb.	Volum.
1	9°,2	3565,8	5	47°,8	3730,8	<del> </del>
2	12 ,8	3580,0	6	48 ,1	3732,1	
3	17 ,8	3600,0	7	60 ,8	3791,9	
4	25 ,3	3631,4	8	61 ,1	3793,2	

Mit einer kleineren Quantität Valerianholzäther wurde weiter beobachtet:

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 und 8, und aus den Combinationen 9 und 13, 10 und 15, 11 und 14 und 12 und 16, so findet man für das scheinbare Volum des Valerianholzäthers in Dilatometer B die Formel:

 $\mathfrak{B} = 3529,3 + 3,8774 t + 0,0062180 t^2 + 0,000017156 t^3$ oder, das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0.0010986 t + 0.0000017618 t^{2} + 0.0000000048609 t^{3}$$
 (2)  
(Lgg. 0.04085 - 3 0.24596 - 6 0.68672 - 9).  
Poggendorff's Annal. Bd. LXXII,

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No	Temp	Scheinbarcs beob.	Volum	No.	Temp	Schein	bares	Volum
110.	remp.	beob.	berechn		- oaipi	beob.		berecho.
1 2 3	12,8	1,01034 1,01437 1,02003	1,01026 1,01436 1,02015	6	48 ,I	1,05710 1,05746 1,07441	+	1,05745
		1,02893	1,02901			1,07477		

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu
	J.		beobacht. berechnet.
11 (+) - 14 (+)	60 ,5 - 95 ,9 61 ,0 - 93 ,5	1,07400 1,07468	1,12580   1,12585

143) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers F, giebt für das wahre Volum des Valerianholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0.0011182 t + 0.0000016190 t^{2} + 0.0000000068195 t^{3}$$

$$(Lgg. 0.04852 - 3 0.20925 - 6 0.83375 - 9)$$
and die Formel 2) corrient für die Gleenvedehrung der

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers B:

$$V = 1 + 0.0011241 t + 0.0000017898 t^2 + 0.0000000049059 t^3$$
 (II)   
(Lgg. 0.05081 - 3 0.25280 - 6 0.69072 - 9).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0.00112115 t + 00000017044 t^2 + 0.0000000058627 t^3$$
 (III) (Lgg. 0.01967 - 3 0.23157 - 6 0.76810 - 9).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Valerianholzäther:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.			
	1.	II.	III. (Mitt.)	remp.	I.	П	III. (Mitt.)	
00	1,00000	1,00000	1,00000	65°	1,08139	1,08198	1,08168	
5	1,00563	1,00567	1,00565	70	1,08854	1,08914	1.08884	
10	1,01135	1,01142	1,01138	75	1,09585	1,09645	1,09615	
15	1,01715	1,01728	1,01721	80	1,10331	1,10389	1,10360	
20	1,02306	1,02324	1,02315	85	1,11094	1,11150	1,11122	
25	1,02908	1,02930	1,02919	90	1,11872	1,11925	1,11898	
30	1,03519	1,03546	1,03532	95	1,12668	1,12715	1,12691	
35	1,04141	1,04175	1,04158	100	1,13483	1,13522	1,13503	
40	1,04776	1,04813	1,04794	105	1,14315	1,14344	1,14330	
45	1,05422	1,05466	1,05444	110	1,15167	1,15184	1,15175	
50	1,06081	1,06129	1,06105	115	1,16037	1,16040	1,16038	
55	1,06753	1,06806	1,06779	120		1,16914	1,16920	
<i>60</i>	1,07439	1,07495	1,07467	1	\ '	1	1	

144) Das spec.Gewicht des Valerianholzäthers fand ich: mit App. I 0,88662 für 15°,3; d. i. red.: 0,90155 für 0°.

- II 0,88687 - 15 ,0; - - - 0,90150 - Im Mittel 0,901525 für 0°.

Früher fand ich: 0.8806 für  $16^{\circ}$ ; d. i. reducirt 0.8960 für  $0^{\circ}$ .

Nach meiner neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Valerianholzäthers:

bei 0° 128,66 (für A.G. H=1) od. 1608,4 (für A.G. O=100)
- 116 ,2 149,58 - - - - - 1869,8 - - - - -

Uebersicht der Resultate der Ausdehnungsversuche.

145) Ich will diesen Aufsatz nicht noch mehr verlängern durch die Discussion der Folgerungen aus den in dem Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen, welche die Gesetzmäßigkeiten in dem specifischen Volum, dem Siedepunkt und der Ausdehnung durch die Wärme betreffen; ich werde diese Folgerungen in einer besonderen Abhandlung besprechen. Hinsichtlich der Ausdehnung durch die Wärme erscheint es mir zweckmäßig, die von mir erhaltenen Resultate (ich betrachte als solche die im Mittel aus den verschiedenen Versuchsreihen gefundenen) noch in der Art darzustellen, daß die Volumsveränderung sichtbar wird, welche gleich große Volume der verschiedenen Flüssigkeiten bei ihren respectiven Siedepunkten durch Abkühlung um gleichviel Grade erleiden.

In der folgenden Tabelle ist das Volum einer jeden Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt = 10000 gesetzt, und weiter angegeben, wie groß das Volum bei 5, 10.... allgemein bei  $D^0$  unter dem Siedepunkt ist. Der Siedepunkt ist genommen, wie ihn die im Vorstchenden mitgetheilten Versuche direct ergaben; ich setze diesen beobachteten Siedepunkt (den Ausgangspunkt für jede Columne der Tabelle also, oder die Temperatur, welcher in der entsprechenden Columne das Volum 10000 zukommt) der chemischen Formel jeder Substanz eingeklammert bei.

D.	Wasser. HO (100°,0).	Holzgeist. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (65°,5).	Alkohol. C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (78°,4).	Fuscialkohol. C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (131°,1).	Aether. C4H5O (34°,9).	Aldebyd. C, H, O, (20°,8)	Aceton. C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O (56°,3).	Benzol. C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> (80°,4).	Ameisensäure. C, H, O, (105°,3).
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
5	9963	9933	9933	9927	9915	9914	9920	9931	9942
10	9928	9869	9868	9857	9834	9830	9843	9864	9884
15	9894	9806	9805	9789	9754	9750	9767	9798	9828
20	9862	9745	9744	9723	9677	9673	9693	9733	9773
25	9832	9685	9686	9659	9602	9596	9621	9670	9718
30	9802	9627	9628	9598	9530	_	9551	9607	9664
35	9773	9571	9572	9538	9459	_	9482	9546	9612
40	9747	9515	9518	9480		-	9415	9486	9560
45	9723	9460	9465	9424	_		9350	9427	9509
50	9701	9406	9412	9370	-	_	9285	9369	9458
55	9679	9352	9361	9317		-	9222	9312	9409
60	9660	9299	9311	9266	_	-	9159	9255	9360
65	9643	9246	9262	9216	_	-	-	9200	9312
70	9627		9213	9168		<b>-</b>		9145	9264
75	9614	_	9165	9120	_			9091	9217
80	9603	_	9117	9074	_	-	_	9037	9170
85	9595	-	-	9029	_	_	_	- 1	9124
90	9589	_	-	8985	_	-	-	-	9079
95	9587			8942					9034
100	9588	_	_	8900		-	-		8989
105	-	-	_	8858		-	-	_	8944
110	_	_	_	8818	_	_	_		_
115	_	_	_	8777		_	_		_
120				8737		! -			
125	-	-	_	8697	_	-	-	_	_
130	_	-	_	8658	_	-	_	_	_
135	-	-	-	8619	_	-	_	_	
140 145	! _	-	-	-	_	-	_	_	_
	!	<del>  -</del>		<u>                                     </u>		! - !		!	
150	_	_	_	_	_	_	_	_	_
155	_	-	-	-	_	-	_	_	
160	, —	-		ı —	_		_	_	_

(117°,3).	Buttersäure. C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> (157°,0),	Ameisenholzäther. C4H4O4 (33°,4).	Ameisenäther. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (54°,9).	Essigholzäther. CeHeO. (56°,3).	Essigather. C, H, O, (74°,3).	Butterholzäther. C10H10O4 (95º,9),	Butteräther. C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O4. (114 <sup>6</sup> ,8).	Valerianholzāther. C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> (116 <sup>6</sup> ,2).	D.
20	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	0
35	9933	9922	9921	9923	9921	9922	9921	9926	5
72	9867	9846	9845	9848	9843	9845	9845	9852	10
lO	9803	9773	9772	9774	9767	9770	9770	9781	15
<b>50</b>	9739	9702	9701	9701	9694	9698	9697	9711	20
10	9677	9632	9631	9631	9622	9626	9626	9642	25
32	9616	9564	9564	9562	9552	9557	9556	9575	30
76	9556	9497	9498	9495	9484	9489	9488	9309	35
20	9497	_	9433	9429	9417	9423	9422	9445	40
36	9439		9369	9365	9352	9358	9356	9381	45
12	9382	_	9306	9303	9288	9295	9293	9320	50
<b>i9</b>	9326	_	9243	9243	9226	9234	9231	9259	55
)7	927.1	<b> </b>	-	-	9165	9173	9170	9202	60
<b>i6</b>	9217	_	-	_	9105	9114	9110	9141	65
)7	9164		_	<u> </u>	9046	9056	9052	9084	70
7	9112	_	_	-	8988	8999	8994	9028	75
18	9060	_	-	-	_	8943	8938	8973	80
i9	9009	_	_	<u> </u>		8889	8882	8919	85
.2	8959	_	_	_	_	8834	8828	8866	90
14	8909					8782	8774	8814	95
.7	8860	-	_	_	_		8721	8763	100
.0	8812	_	_	_	_	_	8669	8712	105 110
:3	8765	-	_	_	-	_	8618	8663 8614	115
'7	8718	_	-	_	_	_	8567	8014	120
11	8671		<u> </u>						
.	8625	-	-	-	_	_	_	_	125
•	8579	-	<b> </b> -	_	_	_	_	_	130
.	8534	_	_	_	_	_	_	_	135 140
.	8489	-	_	_	_	_	_	_	140
	8445								
. 1	8401	_	_	_	_	_	-	-	150
.	8357	_	_	_	_	_	_		155
	8313	<b>—</b>	_	_	_	_	-	_	160

III. Ueber die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre und über die Intensität des durch die Atmosphäre reflectirten Sonnenlichts 1); con R. Clausius in Berlin.

Es ist ein für alle unsere Lebensverhältnisse höchst wichtiger Umstand, dass wir auf der Erdobersläche das Tageslicht nicht bloss unmittelbar von der Sonne, sondern auch von der Atmosphäre erhalten, indem diese einen Theil des durch sie hindurchgehenden Sonnenlichts auffängt und reflectirt. Dennoch haben wir nur sehr geringe Kenntnisse über diesen Gegenstand. Man hat weder die Lichtmenge, die wir dem Himmel im Ganzen unter verschiedenen Umständen verdanken, noch die Helle, mit der er uns an seinen einzelnen Punkten erscheint, genügend untersucht. Die Gründe dafür sind leicht zu erkennen. Die practischen Bestimmungen, d. h. Beobachtungen und Messungen, finden ein natürliches Hinderniss in der Unvollkommenheit unserer Methoden die Lichtstärke zu messen, und dieser Mangel an zuverlässigen Beobachtungswerthen hat seinerseits wieder dazu beigetragen, auch das Interesse für die theoretischen Untersuchungen zu vermindern.

Man sollte indessen diese letzteren nicht so ganz vernachlässigen. Sie führen zunächst doch zu allgemeinen Formeln, welche erkennen lassen, was für Umstände bei den Erscheinungen überhaupt Einflus haben, und welcher Art dieser Einflus ist. Um mittelst dieser Formeln zu bestimmten Zahlenwerthen zu gelangen, muß man freilich vorher gewisse Lücken in unseren Kenntnissen durch Hypothesen ausfüllen, und dadurch verlieren die Resultate an Zuverlässigkeit; aber einerseits werden sie wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes doch Interesse behalten, und ande-

<sup>1)</sup> Auszug aus zwei, im Journal für reine und angewandte Mathemaiik (Bd. 34 und 36) vollständig erschienenen Abhandlungen.

rerseits ist es gerade die consequente Durchführung irgend einer Hypothese mit allen ihren Folgen, welche am besten zu Resultaten führen kann, die sich mit der Wirklichkeit vergleichen lassen, und dadurch zur Bestätigung oder Widerlegung der Hypothese selbst beitragen, wozu besonders die Polarisationserscheinungen des Himmelslichts geeignete Anknüpfungspunkte darbieten möchten.

Ein solcher Versuch, die lichtzerstreuenden und leuchtenden Wirkungen der Atmosphäre durch theoretische Betrachtungen näher zu bestimmen, bildet den Inhalt der oben bezeichneten Abhandlungen.

ŀ

Was zunächst die früheren Arbeiten über den Gegenstand betrifft, so existiren überhaupt nur wenige, und als die vollständigste kann wohl die bezeichnet werden, welche Lambert in seiner *Photometria* mittheilt. Er führt indessen die allgemeinen Untersuchungen nicht bis zu Ende, da dieselben bei seiner Betrachtungsweise zu schwierig werden, und in denjenigen Resultaten, welche er hinlänglich entwickelt hat, um sie zu numerischen Berechnungen gebrauchen zu können, sind der Vereinfachung wegen Voraussetzungen gemacht, die zu weit von der Wahrscheinlichkeit abweichen, als dass man den gewonnenen Zahlenwerthen noch einiges Vertrauen schenken könnte.

Indem nämlich das Sonnenlicht die Atmosphäre durchscheint, langt ein Theil desselben ungehindert an der Erdobersläche an, ein anderer aber wird unterwegs von den Lusttheilchen aufgefangen. Dieses aufgefangene Licht nun kann zum Theil absorbirt werden, so das es für unsere Wahrnehmung überhaupt verloren geht, der übrige Theil wird dann aber durch Reslexion nach allen Richtungen hin zerstreut werden.

Die Menge des absorbirten Lichts betrachtet Lambert als so geringe, dass er sie ganz vernachlässigt. Nun ist es allerdings richtig, dass wir über eine solche Absorption in der Luft durchaus nichts Bestimmtes wissen '); doch muste

1) Bouguer (Optice) schließst aus einer Beobachtung, welche er in Amerika gemacht hat, dass nur 365 des ausgesangenen Lichts restectivt werde.

sie wenigstens in den allgemeinen Entwicklungen berücksichtigt werden, damit man erkennen könne, welchen Einflus ihre Existenz auf die Resultate üben würde. Man darf dabei wohl ohne Bedenken annehmen, dass innerhalb ein und desselben unvollkommen durchsichtigen Mittels die Menge des absorbirten Lichts zu der des zerstreuten immer in gleichem Verhältnisse stehe, so dass also stets derselbe aliquote Theil des ganzen aufgefangenen Lichts durch Reflexion zerstreut werde. Dieser Bruch sey für die Luft mit o bezeichnet. Kennt man daher den Verlust (M), den eine Lichtmenge bei ihrem Durchgange durch die Luft erleidet, so ist der reflectirte Theil  $= \rho M$ , und der absorbirte  $=(1-\rho)M$ . Von dem ersteren soll ferner angenommen werden, dass er unter den gewöhnlichen Reslexionsgesetzen stehe.

Was nun diesen wirklich reflectirten Theil weiter betrifft, so fragt es sich, in welcher Weise er rings umher zerstreut werde. Lambert nimmt an, er werde nach allen Richtungen gleich stark reflectirt. Das setzt voraus, dass bei den reflectirenden Körpertheilchen in der Atmosphäre die Stärke der Reflexion von dem Einfallswinkel unabhängig sey; und doch weißs man, daß bei allen spiegelnden Körpern in dieser Beziehung bedeutende Unterschiede stattfinden. Z. B. für Wasser hat schon Bouguer beobachtet, daß sich die unter den Einfallswinkeln 0 und 89°½ reflectirten Lichtmengen wie 1:40 verhalten. Demnach ist Lambert's Annahme zu unwahrscheinlich, um sie gelten zu lassen.

Man muss jedenfalls die Intensität des nach verschiede-

Doch beruhen seine Schlüsse auf Annahmen, die durchaus nicht verbürgt sind. Aus denselben Zahlen, von denen er ausgeht, würde nach anderen Principien, welche mir naturgemäßer scheinen, der Werth folgen, und wenn man jene Zahlen, die zum Theil sehr unsicher sind, nur innerhalb der Gränzen dieser wahrscheinlichen Unsicherheit verändert, so kann man selbst den Werth 1 erhalten, d. h. daß alles aufgesangene Licht restectirt würde, und also gan keine Absorption stattsände. Jedensalls sieht man daraus, daß jene Beobachtung noch nicht hinreicht, um ein zuverlässiges Resultat zu ziehen.

nen Richtungen reflectirten Lichts als Function des Einfallswinkels betrachten, oder was bequemer ist, als Function desjenigen Winkels  $(\varphi)$ , welchen der reflectirte Strahl mit der Fortsetzung des directen bildet.

Für die in der Atmosphäre vorgehenden Reflexionen sey diese Function durch

$$F(\varphi)$$

bezeichnet, und die in ihr geltende Einheit durch folgende Bedingung festgestellt. Wenn eine gewisse Lichtmenge durch Reflexion in der Atmosphäre nach allen Seiten zerstreut wird, so soll der Antheil, welcher davon wirklich nach einer bestimmten Richtung geht, sich zu demjenigen, der dort hingehen würde, wenn gleichförmige Zerstreuung stattfände, verhalten, wie

$$F(\varphi):1.$$

Obwohl sich über den Gang dieser Function schon Einiges aus der Analogie der sonstigen Reslexionserscheinungen mit Sicherheit schließen lässt, so kann doch eine genauere Kenntniss derselben erst aus der Bekanntschaft mit der Natur der reflectirenden Bestandtheile in der Atmos-Für jetzt darf sie also in die allgephäre hervorgehen. meinen Entwicklungen nur als eine unbekannte Function eingeführt werden, eben so wie die oben erwähnte Constante o, und so lange über diese beiden Größen nichts Näheres festgesetzt ist, kann man durch mathematische Betrachtungen nicht weiter gelangen, als zu Formeln, in welchen sie enthalten sind. Um also von diesen auch eine Anwendung zu numerischen Berechnungen machen, und zwar gleich neben jeder gewonnenen allgemeinen Formel die entsprechenden Zahlenwerthe anführen zu können, wird es zweckmäsig seyn, das Wesentliche über die zur Bestimmung jener Größen nöthigen Hypothesen vorauszuschicken.

Was zunächst die Absorption betrifft, so ist diese, da sich kein Werth für sie als besonders wahrscheinlich aufstellen läßt, in der numerischen Berechnung überhaupt vernachlässigt, d. h. es ist  $\varrho = 1$  gesetzt.

Zur Bestimmung der Function  $F(\phi)$  dagegen ist eine

Hypothese gewählt, welche schon mehrfach von bedeutenden Physikern ausgesprochen, und besonders zur Erklärung der blauen Farbe des Himmels, und der Morgen- und Abendröthe sehr bequem ist. Sie besteht darin, dass die Reflexion nicht von der Luft selbst bewirkt werde, sondern von den in ihr schwebenden Dunstbläschen, welche bei klarem Wetter, wo sie ihrer Auflösung nahe sind, nur ausserordentlich dünn seyn können. Bei dieser Voraussetzung braucht man also für die Bestimmung von  $F(\varphi)$  nur zu betrachten, was mit dem Lichte vorgeht, welches von der Sonne auf ein solches Bläschen fällt.

Ein Theil davon wird gerade bindurchgehen, der andere aber, welchen das Bläschen reflectirt, wird dabei nach allen möglichen Richtungen hin zerstreut werden, und zwar so, dass die Intensitäten nach den verschiedenen Richtungen verschieden sind. Um für diese Intensitäten einen zu weiteren Anwendungen brauchbaren Ausdruck zu erhalten, ist es am wortheilhaftesten, dieselben für eine Reihe bestimmter Werthe von  $\varphi$  wirklich zu berechnen, und dann eine Function zu suchen, welche, ohne zu schwerfällig zu seyn, doch den gefundenen Zahlen so genau wie möglich entspricht. Eine solche Rechnung ist in der zweiten Abhandlung ausgeführt '); da sie aber wegen der vielfachen Reflexionen, die in dem Bläschen vorgehen, etwas weitläufig wird, so möge hier nur das Resultat derselben folgen. Es hat sich nämlich gefunden, dass die in Rede stehende Function  $F(\varphi)$  bei der angenommenen speciellen Hypothese hinlänglich genau dargestellt wird durch die Formel:

0,4760 + 6,4366 
$$\sin^4 \frac{1}{2}(130^\circ - \varphi)$$
 oder  $C + A \sin^4 \frac{1}{2}(k - \varphi)$ 

wenn man setzt:

$$C = 0.4760$$
;  $A = 6.4366$ ;  $k = 130^{\circ} \dots \dots (1a)$ 

1) Eine vorläufige Uebersicht der gefundenen VVerthe ist schon in der Isten Abh. (Tabelle II) mitgetheilt. Dieselben sind aber, wie der Verf. nachträglich bemerkt hat, durch einen Rechnungssehler unrichtig geworden, und es gelten dafür die in der 2ten Abhandlung (Tabelle I) besindlichen, wo zugleich die wenigen deshalb nöthigen Aenderungen in den früher herechneten Constanten angesührt sind.

Außer den Größen  $\varrho$  und  $F(\varphi)$  kommen in den Formeln noch zwei Constante vor, welche sich nicht allgemein angeben lassen, da sie für verschiedene Orte und Zeiten verschieden sind. In den numerischen Berechnungen sind daher für dieselben gewisse Mittelwerthe angenommen, die weiter unten erwähnt werden sollen.

Wir wenden uns nun zu den Untersuchungen selbst.

Um die Vorgänge in der Atmosphäre zu betrachten, muss man zunächst die Gestalt derselben kennen. eine Kugelschicht, die sich aber im Verhältnis zu ihrer Dicke so langsam krümmt, dass es in ihren lichtzerstreuenden Wirkungen für alle Fälle, wo die Sonne 100 oder noch höher über dem Horizonte steht, keinen erheblichen Unterschied hervorbringt, wenn man sie als eine ebene, nach allen Seiten hin unendlich ausgedehnte Schicht ansieht. Diese Annahme ist bei allen nachfolgenden Entwicklungen Dadurch sind also auch die gefundenen Resultate auf die Gränze beschränkt, dass sie nur so lange gültig bleiben, als die Sonne wenigstens 10° vom Horizonte entfernt ist. Der Fall, wenn sich die Sonne in der Nähe des Horizontes befindet, bedarf noch einer besonderen Behandlung, da alsdann die Krümmung der Atmosphäre von Einfluss ist, und natürlich die Rechnungen weitläusiger macht, - Hat man nun aber einmal die Atmosphäre als eben angenommen, so macht es dann durchaus keinen Unterschied weiter, ob man die Verminderung ihrer Dichtigkeit in der Höhe berücksichtigt oder nicht. Man kann sich also, ohne dadurch eine weitere Beschränkung nöthig zu machen, die Atmosphäre so zusammengedrückt denken, dass sie überall gleich dicht ist.

Verbreitet sich nun durch irgend ein in sich gleichförmiges unvollkommen durchsichtiges Mittel ein Lichtstrahl, so gilt für die allmälige Schwächung desselben folgendes Gesetz: die nach Durchlaufung eines gewissen. Weges (x) noch übrige Intensität verhält sich zu der ursprünglichen wie:

$$e^{-\delta \cdot x}$$
: 1 1 1 . . . . . . . . . . . . . (2)

<sup>1)</sup> Eine Beschränkung dieses Gesetzes wird weiter unten erwähnt werden.

wo  $\delta$  eine von der Natur des Mittels abhängige Constante und e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Nach diesem Gesetze wird auch die Intensität der Sonnenstrahlen geschwächt, indem sie, um zur Erdoberfläche zu gelangen, erst die Atmosphäre durchdringen müssen. Die Länge des zu durchlaufenden Weges ist um so größer, je tiefer die Sonne steht. Sey nämlich die reducirte Höhe der Atmosphäre ein für allemal mit h, und der veränderliche Zenithabstand der Sonne mit  $\gamma$  bezeichnet, so ist jener Weg = h sec  $\gamma$ , und folglich haben die Sonnenstrahlen, deren ursprüngliche Intensität = 1 gesetzt wird, bei ihrer Ankunft an der Erdoberfläche nur noch die Intensität:

wenn zur Abkürzung gesetzt wird:

$$\delta \cdot h = a$$
;  $\sec \gamma = c \cdot \dots \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (3a)$ 

Die hier vorkommende Größe a ist eine der oben (S. 299) erwähnten Constanten. Zu ihrer Bestimmung haben schon Bouguer und Lambert Versuche angestellt, deren Resultate aber sehr von einander abweichen. Steht nämlich die Sonne im Zenith, so geht der Ausdruck (3) über in  $e^{-a}$ , und für diesen geben sie folgende Werthe an:

$$e^{-a}$$
 nach Bouguer = 0,8123  
nach Lambert = 0.59.

Viele spätere Versuche haben gezeigt, dass die Wahrheit zwischen beiden liegt, und da sich diese Größe überhaupt nicht allgemein bestimmen lässt, sondern von den verschiedenen Witterungsverhältnissen abhängt, so sey hier für die numerischen Berechnungen ein Mittelwerth angenommen, nämlich:

$$e^{-a} = 0.75$$
, woraus folgt:  
 $a = 0.2876819 \dots$  (4)

Kennt man demnach für jeden Stand der Sonne die Intensität des ankommenden Sonnenlichts, so lässt sich daraus auch leicht weiter auf die Menge desselben schließen.

Denkt man sich zuerst die Erde ohne Atmosphäre, so ist klar, dass die Lichtmenge, welche die Sonne in ihren verschiedenen Stellungen auf irgend ein Flächenstück des Erdbodens wersen würde, proportional dem Cosinus ihres Zenithabstandes seyn müste; und da dasselbe für jedes andere Flächenstück auch gilt, so kann man es allgemein von der Erdobersläche aussprechen, so weit man dieselbe als eben betrachten dars. Wird also die Lichtmenge, welche die Sonne uns zusendet, wenn sie im Zenith steht, als Einheit genommen, so ist die entsprechende Menge für jeden anderen Stand der Sonne ausgedrückt durch:

$$\cos \gamma$$
 oder  $\frac{1}{c}$ ....(5)

Nachdem dieses Licht aber in dem durch (3) bestimmten Verhältnisse geschwächt ist, so beträgt die wirklich unten ankommende Menge nur noch:

Der Verlust (M), den das Licht in der Atmosphäre erlitten hat, ist also:

$$M = \frac{1 - e^{-ca}}{c},$$

und daraus folgt, dass nun die Menge:

$$\varrho M = \varrho \frac{1 - e^{-ca}}{c}, \quad \dots \quad (7)$$

durch Reflexion in der Atmosphäre zerstreut ist.

Diese Lichtmenge nun ist es hauptsächlich, durch welche der Himmel uns hell erscheint. Ehe sie aber die Atmosphäre verlassen kann, ist ein Theil derselben noch wiederholten ähnlichen Processen unterworfen. Von der gefundenen Lichtmenge  $\varrho$  M geht nämlich ein Theil abwärts, ein anderer aufwärts; beide aber werden, ehe sie die untere oder obere Gränze der Atmosphäre erreichen, erst bedeutend geschwächt, und es bleibt nun ein Theil durch zweite Reflexion abermals in der Atmosphäre zerstreut. Diesem ergeht es eben so, und man erhält noch Lichtmengen, die zum dritten, vierten etc. Male reflectirt sind. Alle

diese müssen berücksichtigt werden; doch erkennt man leicht, dass zwischen ihnen ein wesentlicher Unterschied obwaktet. Es ist schon oben erwähnt, dass das Licht nach einmaliger Reflexion noch nicht als gleichförmig zerstreut zu betrachten ist, sondern eine eigene Function  $F(\varphi)$  für die Art der Zerstreuung aufgestellt werden muß. Bei der zum zweiten Male, und noch mehr bei den zum dritten, vierten etc. Male reflectirten Lichtmengen kann man dagegen die Gleichförmigkeit der Zerstreuung ohne Bedenken annehmen, und daher lassen sich diese in der Untersuchung alle zusammenfassen, während das nur Einmal reflectirte Licht eine eigenthümliche Behandlung erfordert.

Demnach musste es die erste Aufgabe seyn, zu bestimmen, wie viel von dem Einmal reflectirten Lichte als solches wirklich zur Erdobersläche oder in den Weltenraum gelange, und wie viel dagegen unterwegs wieder verloren gehe, also theilweise zum zweiten Male zerstreut werde.

Diese Sonderung ist die Aufgabe der ersten Abhandlung. Sie ist dort zunächst unter der Annahme ausgeführt, dass schon das Einmal reflectirte Licht gleichförmig zerstreut sey, und das Resultat dieser Rechnung ist folgendes. Die nach unten und oben zu gesandten Lichtmengen würden in diesem Falle jede die Hälfte der ganzen Menge  $\varrho$  M betragen, während die wirklich unten und oben anlangenden Mengen  $\varrho$  L und  $\varrho$  L' bestimmt würden durch die Gleichungen:

$$\varrho L = \frac{\varrho e^{-ca}}{2c^2} \left\{ c(e^b - 1) + [(ca - 1)e^{ca} + 1](l + log a) - (ca - 1)e^{ca} \cdot R_1 + R_2 \right\} \\
\varrho L' = \frac{\varrho}{2c^2} \left\{ c(1 - e^{-b}) - [(ca + 1)e^{-ca} - 1](l + log a) + (ca + 1)e^{-ca} \cdot R_1 - R_3 \right\}$$
(8)

wenn zur Abkürzung gesetzt ist:

$$b = (c-1)a ; b' = (c+1)a$$

$$R_1 = a - \frac{a^2}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{a^3}{3 \cdot 3 \cdot 2} - \dots$$

$$R_2 = b + \frac{b^2}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{b^2}{3 \cdot 3 \cdot 2} + \dots$$

$$R_3 = b' - \frac{b'^2}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{b'^3}{3 \cdot 3 \cdot 2} - \dots$$
(8a)

Die Verluste der beiden Lichtmengen auf ihren Wegen würden sich hieraus durch einfaches Abziehen ergeben, nämlich  $\frac{1}{2} \varrho M - \varrho L$  und  $\frac{1}{2} \varrho M - \varrho L'$ .

Diese Ausdrücke erleiden natürlich noch eine Abänderung, wenn man die Ungleichförmigkeit der Zerstreuung in Betracht zieht, und um dabei zu vollständig bestimmten Resultaten zu gelangen, muß man die Form der Function  $F(\varphi)$  kennen. Durch die Betrachtung der aus den Gleichungen (8) folgenden Zahlenwerthe wird man jedoch noch auf eine Erleichterung geführt. Die Hauptgröße für die beabsichtigte Sonderung, der Verlust des nach oben und unten gehenden Lichts zusammengenommen, welchen wir mit  $\varrho N$  bezeichnen wollen, läßt sich schon ohne die genauere Kenntniß von  $F(\varphi)$  mit großer Annäherung durch eine sehr einfache Gleichung bestimmen, nämlich:

$$\frac{\varrho N}{\varrho M} = 0.325 + 0.675 \, r - r. \, a \, \frac{e^{-c \, u}}{M} \, \dots \, (9)$$

wo nur noch die Constante r von der besonderen Gestalt der Function  $F(\varphi)$  abhängt. Bestimmt man diese Constante mit Hülfe der Hypothese von den Dampfbläschen, so geht die Gleichung über in:

$$\frac{\varrho N}{\varrho M} = 0.5222 - 0.08405 \frac{e^{-ca}}{M} \dots (9a)$$

und daraus ergiebt sich z. B. folgende Reihe von Werthen:

	I.
γ.	$\frac{\varrho N}{\varrho M}$ .
0° 20 40 60 70	0,270 0,272 0,281 0,306 0,336 0,409

Will man dagegen die Verluste des nach unten und nach oben gehenden Lichts einzeln bestimmen, so muß man wieder zu den Formeln (8) zurückgehen, und untersuchen, welche Modificationen dieselben erfordern, wenn man die Ungleichförmigkeit der Zerstreuung berücksichtigt. Doch auch diese werden keine bedeutende Schwierigkeit verursachen, indem es dabei auf eine große Genauigkeit nicht ankommt. Nimmt man z. B. wieder die Hypothese der Dampfbläschen, so genügen die schon gewonnenen Resultate. Aus der Betrachtung der angeführten Form von  $F(\varphi)$  (1) ergiebt sich nämlich, daß man den Verlust des nach oben gehenden Lichts ohne bedeutenden Fehler so annehmen kann, wie er bei gleichförmiger Zerstreuung stattfinden würde, und durch die zweite der Gleichungen (8) ausgedrückt ist. Wenn man diesen alsdann von dem ganzen Lichtverluste (9a) abzieht, so erhält man auch den Verlust des nach unten gehenden Lichts.

Nachdem diese Sonderung vollbracht ist, kann man nun zu den vorgesetzten Bestimmungen übergehen, für welche sich zwei wesentlich verschiedene Gegenstände darbieten: 1) Die Menge des Lichts, welches wir vom Himmel im Ganzen erhalten, 2) die Helle des Himmels an seinen verschiedenen Punkten.

Es sey also zuerst die Aufgabe gestellt, zu bestimmen, wie viel Licht ein Stück der Erdobersläche empfange, wenn es der Beleuchtung des ganzen Himmelsgewölbes ausgesetzt ist.

Diese Betrachtung muß wieder in einige Unterabtheilungen zerfallen, da, wie schon erwähnt, die verschiedenen in der Atmosphäre zerstreuten Lichtmengen eine verschiedene Behandlung erfordern. Zunächst handelt es sich um die Lichtmenge, welche als Einmal reflectirt zur Erde gelangt. Dieselbe ergiebt sich aus den schon gewonnenen Resultaten, sobald man bestimmt hat, wie viel Licht durch die erste Reflexion der Erde zugesendet wird; diese letztere Bestimmung aber erfordert die Kenntniß der Function  $F(\varphi)$ . Würde nämlich bei der ersten Reflexion das Licht gleichförmig zerstreut, so würde von der ganzen Menge  $\varrho$  M die Hälfte nach unten und die Hälfte nach oben gehen. In der Wirklichkeit aber können bedeutende Abweichungen von dieser Gleichheit stattfinden, die je nach dem Stande der Sonne verschieden seyn werden. Bei der

Hypothese der Dampfbläschen ergiebt sich, z. B. wenn man für den Zenithabstand der Sonne  $=\gamma$  die nach unten gehende Lichtmenge mit  $p \varrho M$  bezeichnet, folgende Zahlenreihe:

11.							
γ.	<b>p</b> .	γ.	p.				
00	0,7530	60°	0,6568				
10	0,7512	65	0,6359				
20	0,7452	70	0,6126				
30	0,7342	75	0,5870				
40	0,7167	80	0,5594				
50	0,6913	90	0,5				

Kennt man nun diese nach unten zu gesandte Lichtmenge für jeden Stand der Sonne, so braucht man davon nur den Verlust, den sie unterwegs noch erleidet, nach dem oben angegebenen Verfahren abzuziehen, um die unten anlangende Menge zu erhalten.

Es muss nun die Bestimmung desjenigen Lichtes folgen, welches erst nach mehrfacher Reslexion zur Erde gelangt.

Die Menge des durch die zweite Reflexion in der Atmosphäre zerstreuten Lichtes ist schon bekannt, denn der Verlust  $(\varrho N)$  des Einmal reflectirten ist durch die Gleichung (9) bestimmt, und damit zugleich die Menge des zum zweiten Male reflectirten.

Es mus nun untersucht werden, wie viel von diesem Lichte zur Erde gelange, und wie viel zum dritten Male zerstreut werde. Von diesem letzteren gilt dann ganz dasselbe wie von  $\varrho^2 N$ , und wir können sogleich auf die ganze Reihe weiter schließen.

Die dabei nöthigen Entwicklungen führen auf folgende Constante, die der Kürze wegen mit v bezeichnet werde:

$$v = \frac{1 - e^{-a}}{2a} + \frac{e^{-a}}{2} - \frac{a}{2} \int_{a}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx. \dots (10)$$

Diese muss zuerst berechnet werden, was keine Schwierigkeit hat, sobald man a kennt. Nimmt man z. B. für a den Mittelwerth aus Gleichung (4), so erhält man:

$$v = 0.67474 \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (10a)$$

Ist diese Constante bestimmt, so hat man gleich folgende unendliche Reihe von Werthen:

Durch zweite Reflexion zerstreute Lichtmenge 
$$= \varrho^2 N$$

Davon zur Erde gelangende  $= \varrho^2 N_{\frac{1}{2}}v$ 

Durch dritte Reflexion zerstreute  $= \varrho^3 N(1-v)$ 

Davon zur Erde gelangende  $= \varrho^3 N(1-v)^{\frac{1}{2}}v$ 

Durch vierte Reflexion zerstreute  $= \varrho^4 N(1-v)^2$ 

Davon zur Erde gelangende  $= \varrho^4 N(1-v)^2$ 
 $= \varrho^4 N(1-v)^2$ 
 $= \varrho^4 N(1-v)^2$ 

Die sämmtlichen hier als zur Erde gelangend bezeichneten Lichtmengen müssen zusammengefasst werden. Sie bilden eine geometrische Reihe, deren Summe

$$=\frac{1}{2}\varrho^2N\frac{v}{1-\varrho(1-v)}\cdot\ldots\cdot(12)$$

ist, und diese drückt die ganze Lichtmenge aus, welche nach mehrfacher Reflexion zur Erde gelangt. Setzt man in diesem Ausdrucke  $\varrho=1$ , so geht er über in  $\frac{1}{2}N$ , d. h. wenn keine Absorption stattfände, so würde von dem Lichte, welches zum zweiten Male reflectirt ist, wie viele Reflexionen in ihm auch noch vorgehen mögen, endlich die Hälfte zur Erde, und die Hälfte in den Weltenraum gelangen.

Nun ist zwar alles den directen Sonnenstrahlen entzogene Licht in Rechnung gebracht, aber es ist noch eine andere Lichtquelle zu berücksichtigen. Die Erde selbst nämlich als erleuchtete Fläche sendet einen Theil des empfangenen Lichtes wieder aus, und von diesem wird ihr wiederum ein Theil durch Reflexion in der Atmosphäre zurückgeschickt. Es bleiben also noch diese secundären Wirkungen zu betrachten.

Sey L die Lichtmenge, welche die Erde von der Sonne theils direct, theils nach Reflexionen empfängt, so soll LA den Theil bezeichnen, den sie davon wieder aussendet. Die darin vorkommende Größe A, welche die zweite der S. 299 erwähnten Constanten ist, kann nach Verschiedenheit des Bodens sehr verschieden seyn, und muß also für besondere Fälle auch eigens bestimmt werden. Als durchschnittlichen Werth giebt Lambert

$$A = \frac{1}{12} \ldots \ldots \ldots \ldots (13)$$

an. Kennt man demnach die von der Erde ausgesandte Lichtmenge, so muß man ferner bestimmen, wie viel davon unmittelbar in den Weltenraum gelangt, und wie viel dagegen von der Atmosphäre aufgefangen wird. Für die erstere Menge ergiebt sich folgender Ausdruck:

$$LA.u$$
 . . . . . . . . . . . . . . (14)

wenn man zur Abkürzung gesetzt hat:

$$u = \frac{e^{-a}}{a^2} - \frac{e^{-a}}{a} + \int_a^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \dots (14a)$$

Diese Constante u ist der früher gewonnenen (v) ganz ähnlich, und kann eben so berechnet werden. Nimmt man z. B. für a wieder den Werth aus (4), so kommt:

$$u = 0.61178 \dots (14b)$$

Nachdem u bestimmt ist, kann man leicht weiter schließen. Die in der Atmosphäre zerstreut bleibende Lichtmenge ist offenbar:

$$=LA.\varrho(1-u);$$

doch ist deren Zerstreuung nicht ganz gleichförmig, sondern es geht mehr davon nach oben als nach unten. Die Rechnung wird indessen hinlänglich genau, wenn man  $\frac{1}{5}$  dieser Lichtmenge von vorne herein für die Erde verloren giebt, und dafür die übrigen  $\frac{4}{5}$  als gleichförmig zerstreut ansieht. Somit ist die zu betrachtende Lichtmenge:

$$=LA.\frac{4}{5}\varrho(1-u) \ldots \ldots (15)$$

und mit ihr kann man gerade so verfahren, wie früher mit  $\varrho^2 N$ , und findet dadurch die zur Erde gelangende Lichtmenge:

$$= LA \cdot \frac{2}{5} \varrho (1-u) \frac{v}{1-\varrho (1-v)}.$$

Von dieser strahlt aber die Erde wieder einen Theil aus, und empfängt abermals einen Theil durch die Atmosphäre zurück, und in derselben Weise setzen sich diese Processe in's Unendliche fort; doch gelangt man dadurch auch hier zu einer geometrischen Reihe, deren Summe die ganze Lichtmenge ausdrückt, welche die Erde ihrer eigenen Ausstrahlung verdankt. Diese ist:

$$L\frac{Aw}{1-Aw} \quad \dots \quad \dots \quad (16)$$

wenn man noch zur Abkürzung gesetzt hat:

$$w = \frac{2}{5}\varrho(1-u)\frac{v}{1-\varrho(1-v)}$$
 ..... (16a)

Hiemit ist endlich der Kreis der Lichtmengen, welche die Erde vom Himmel empfängt, abgeschlossen, indem für jede derselben eine allgemeine Formel gewonnen, oder das Verfahren zu ihrer Bestimmung angegeben ist. Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse einer nach diesen Formeln beispielsweise ausgeführten numerischen Berechnung. Die Annahme, welche dabei über die in denselben vorkommenden unbestimmten Größen gemacht sind, und der Rechnung zu Grunde liegen, sind schon im Verlaufe des Vorigen mitgetheilt; sie mögen jedoch zur Uebersicht hier noch einmal zusammengestellt werden. 1)  $F(\varphi)$  ist gemäß der Hypothese von den Dampfbläschen bestimmt, 2) es ist keine Absorption berücksichtigt, also  $\varrho=1$  gesetzt, 3) a=0,2876819.... (Gleichung 4), 4)  $A=_{\mathsf{T}_2}^\mathsf{T}$  (Gleichung 13).

III.

Zenithabstand der Sonne.	Menge des direct. Sonnen- lichtes, wenn es nicht durch die Atm. geschwächt würde.	Menge des directen Sonnen- lichtes nach der Schwä- chung durch die Atm.	Menge des Einmal reflectir- ten Sonnenlichtes.	Menge des mehrfach reflectir- ten Sonnenlichtes,	Menge des von der Erde ausgehenden und wieder zurückgeschickten Lichtes.	Ganze Lichtmenge, welche die Erde vom Himmel empfängt.	Ganze Lichtmenge, welche die Erde überhaupt empfängt.
00	1	0,75	0,14013	0,03375	0,01211	0,18599	0,93599
10	0,98481	0,73533	0,13932	0,03376	0.01190	0,18498	0,92031
20	0,93969	0,69188	0,13691	0,03376	0,01132	0,18199	0,87387
30	0,86603	0,62124	0,13249	0,03377	0,01033	0,17659	0,79783
40	0,76604	0,52620	0,12547	0,03376	0,00899	0,16822	0,69442
50	0,64279	0,41087	0,11496	0,03369	0,00734	0,15599	0,56686
60	0,5	0,28125	0,09943	0,03347	0,00542	0,13832	0,41957
65	0,42262	0,21395	0,08893	0,03321	0,00440	0,12654	0,34049
70	0,34202	0,14749	0,07581	0,03267	0,00336	0,11184	0,25933
75	0,25882	0,08517	0,05909	0,03151	0,00231	0,09291	0,17808
80	0,17365	0,03313	0,03739	0,02867	0,00130	0,06736	0,10049

Man kann nun zu dem zweiten der oben erwähnten Gegenstände, welche sich bei der Betrachtung des Himmels darbieten, übergehen, und es sey also die Aufgabe gestellt, die Helle zu bestimmen, mit welcher uns der Himmel an seinen verschiedenen Punkten erscheint.

Dabei ist es nöthig, vorläusig die Principien sestzustellen, nach welchen diese Bestimmung geschehen muß. Man denke sich die Atmosphäre in unendlich viele horizontale Schichten getheilt, und betrachte zuerst die Wirkungen Einer solchen Elementarschicht. Die Lichtmenge, welche irgend ein Stück derselben versendet, läßt sich aus dem Früheren bestimmen, und sie möge für eine Flächeneinheit der Schicht mit  $\lambda$  bezeichnet werden. Es fragt sich nun, wie man von dieser Lichtmenge auf die Helle der Schicht schliefsen kann. Ohne auf die Betrachtungen, die dahin führen, näher einzugehen, soll hier nur das Resultat derselben angegeben werden.

Sey der Winkel, den die Richtung nach dem Auge des Beobachters mit der Normale auf der Schicht bildet,  $=\beta$ , und der Radius der Sonnenscheibe, der etwa 16' beträgt,  $=\sigma$ , so ist die Helle, mit der die Schicht erscheint:

für den Fall, dass 
$$\lambda$$
 gleichförmig zerstreut ist,  $=\frac{\sigma^2}{4}\sec\beta.\lambda$  (17)

- - - - gemäß  $F(\varphi)$  - -  $=\frac{\sigma^2}{4}F(\varphi)\sec\beta.\lambda$  (17a)

wobei die Helle der Sonne, wie sie einem Beobachter aufserhalb der Atmosphäre erscheinen würde, als Einheit gesetzt ist. Diese durch (17) oder (17a) ausgedrückte Helle würde, wenn sich zwischen dem Beobachter und der Schicht keine Luft mehr befände, von der Entfernung der Schicht ganz unabhängig seyn; da aber die Strahlen, ehe sie zum Beobachter gelangen, noch geschwächt werden, so muß man in dieser Beziehung die Entfernung berücksichtigen. Auch noch aus einem anderen Grunde ist die Höhe, in welcher sich die Schicht befindet, von Einfluße: indem nämlich  $\lambda$  nicht eine Constante ist, sondern von dieser Höhe abhängt. Die Wirkungen beider Umstände können aben

leicht in die gegebenen Formeln mit eingeführt werden, und somit läst sich die Helle, mit der eine Schicht in der Höhe y an der Erdobersläche wirklich erscheint, als Function von y vollständig bestimmen.

Denkt man sich nun mehrere solche Elementarschichten hinter einander gelegen, so ist die Helle dieses ganzen Systems offenbar gleich der Summe jener einzelnen Helligkeiten, und daraus folgt, dass man die Helle, mit der uns der Himmel in irgend einer Richtung erscheint, sindet, indem man den für die Elementarschicht gewonnenen Ausdruck nach y integrirt.

Aber auch dieser Gegenstand ist nicht mit einer einzelnen Rechnung erschöpft, sondern man gelangt hier wiederum zu einer unendlichen Reihe von Werthen. Geht man nämlich von dem durch die erste Reflexion zerstreuten Lichte aus und wendet darauf jenes Verfahren an, so erhält man eine gewisse Helle für den Himmel; dabei ist aber der Verlust, den das Licht unterwegs erleidet, nur schlechtweg in Abzug gebracht, und es muss daher das zum zweiten Male zerstreute Licht noch besonders berücksichtigt werden. Hat man die durch dasselbe hervorgebrachte Helle bestimmt, so bleibt weiter das zum dritten Male zerstreute Licht zu betrachten u. s. f. Dazu kommt außerdem noch dasjenige Licht, welches von der Erde ausgehend in der Atmosphäre zerstreut wird, und in welchem ebenfalls noch jene wiederholten Reflexionen vorgehen. Alle Helligkeiten, die man auf solche Weise einzeln bestimmen kann, geben erst zusammen die ganze Helle, mit der uns der Himmel erscheint.

Betrachtet man nun jene verschiedenen Lichtmengen, die in Rechnung kommen sollen, so sieht man, dass nur die erste derselben die Formel (17a) erfordert, alle anderen dagegen mittelst der Formel (17) behandelt werden können. Daher braucht man auch nur die Wirkungen der ersten einzeln zu untersuchen, und kann darauf alle übrigen in Einer Berechnung zusammensassen.

Aus der ersten dieser beiden Untersuchungen ergiebt sich, das die Helle, welche der Himmel dem nur Ein-

mal reflectirten Lichte verdankt, bestimmt wird durch die Formel:

$$\frac{\sigma^2}{4} F(\varphi) \sec \beta \frac{e^{-a \sec \beta} - e^{-a \sec \gamma}}{\sec \gamma - \sec \beta} \dots \dots (18)$$

welche aber für den besonderen Fall, dass  $\beta = \gamma$  ist, ersetzt werden muss durch:

$$\frac{\sigma^2}{4}F(\varphi)$$
 a sec  $\beta e^{-a \sec \beta}$  ....................... (18a)

Die zweite Untersuchung führt hier abermals auf eine geometrische Reihe, deren Summe diejenige Helle giebt, welche durch alle gleichförmig zerstreuten Lichtmengen zusammen bewirkt wird. Diese Summe ist:

$$\frac{\sigma^2}{4} \cdot \frac{1 - e^{-\sigma \sec \beta}}{\sigma} \cdot 8 \cdot \frac{1}{1 - \sigma v} \cdot \dots \cdot (19)$$

wenn man zur Abkürzung gesetzt hat:

$$S = \varrho^2 N + LA \cdot \frac{4}{5} \varrho (1 - u) \frac{1}{1 - Aw} \cdot \dots \cdot (19a)$$

Addirt man nun endlich die Ausdrücke (19) und (18) oder resp. (18 a), so erhält man die ganze Helle, mit der uns der Himmel überhaupt erscheint, und zwar für jeden Stand der Sonne bis 80° Zenithabstand, und für jeden beliebigen Punkt des Himmels.

Es muss hiebei noch ein Umstand erwähnt werden, durch den es ein eigenes Interesse gewinnt, dass durch die vorstehenden Entwicklungen nicht die ganze Helle des Himmels in Einer Formel gegeben, sondern in die beiden Ausdrücke (18) und (19) gesondert ist. Es ist nämlich bekannt, dass man in der Polarisation des Himmelslichtes gewisse Unregelmäsigkeiten entdeckt hat, indem es Räume am Himmel giebt, wo die Polarisationsebene andere Lagen hat, als man nach den gewöhnlichen Reslexionsgesetzen erwarten sollte, und bestimmte Punkte (die sogenannten neutralen Punkte), wo gar keine Polarisation stattsindet. Die Erklärung dieser Erscheinung im Allgemeinen ist schon gegeben, dass nämlich die regelmäsige Polarisation dem nur Einmal reslectirten Lichte angehört; alles übrige beigemischte

Licht dagegen die erwähnten Unregelmäßigkeiten hervorbringt. Um indessen auf diesen Gegenstand genauer eingehen zu können, muß man die durch die beiden verschiedenen Arten von Licht hervorgebrachten Helligkeiten einzeln bestimmen, wie es hier durch (18) und (19) geschehen ist.

Wie oben für die vom ganzen Himmel kommende Lichtmenge, so sind auch für die Helle des Himmels beispielsweise einige numerische Berechnungen ausgeführt, deren Resultate sich in der nachfolgenden Tabelle befinden.

Es sind nämlich sechs verschiedene Stellungen der Sonne gewählt, und für jede derselben folgende Reihe von Werthen bestimmt: 1) die Helle der Sonne selbst, wie sie bei dieser Stellung nach der Schwächung durch die Atmosphäre erscheint; 2) die Helle des Himmels in unmittelbarer Nähe der Sonne; 3) die Helle des Himmels im Zenith; 4 und 5) die Helle des Himmels in einem Horizontalkreise von 60° Zenithabstand und im Horizonte selbst. In den beiden zuletzt genannten Kreisen sind in jedem vier Punkte gewählt, welche ihn in vier Quadranten theilen, nämlich der der Sonne zunächst liegende Punkt, der gegenüberliegende, und die beiden in der Mitte dazwischen befindlichen. Die beiden ersteren sind mit den Ueberschriften »Horizontalabstand = 0 und = 180° « bezeichnet. Die beiden letzte ren, welche gleiche Helle haben, sind in Eine Rubrik mit der Ueberschrift »Horizontalabstand = 90° « zusammengefasst. - Unter jeder Zahl, welche die Helle des Himmels ausdrückt, stehen noch zwei andere durch einen Strich von derselben getrennt. Von diesen bedeutet die obere die nur von dem ein Mal reflectirten Licht, und die untere die von allem übrigen Lichte herstammende Helle. also die Werthe der Formeln (18) und (19).

Die Hypothesen, auf welchen die Berechnung dieser Tabelle beruht, sind dieselben, wie die, welche der vorigen Tabelle voraufgeschickt wurden. Als Einheit der Helle ist bei diesen Zahlen nicht die ganze Helle der Sonne aufserhalb der Atmosphäre, sondern ein Milliontel derselben angenommen, weil sonst zu unbequeme Brüche entstanden wären.

IV.

Helle der Sonne außerhalb der Atmosphäre = 1000000.

Zenithabstand der Sonne.	Helle der Sonne.	Helle des Himmels							
		in unmittelbarer Nähe der Sonne,	im Zenith.	in einem Horizontal- kreise 60° vom Zenith					
				Horizontal- abst. = 0°.	Horizontal- abst. = 90°.	Horizontal- abst. = 180°.	Horizontal- abst. =00.	Horizontal- abst. = 90%.	Horizontal- abst. = 180°.
00	750000	6,185 0,640 6,825	6,185 0,640 6,825	2,355 1,120 2,559 3,475 2,492 2,559 5,051					
20°	736300	6,462 0,663 7,125	3,907 0,629 4,536	1,100	2,223 1,100	1,460 1,100 2,560	3,593 2,515 6,108	2,446 2,515 4,961	1,983 2,515 4,498
00	686900	7,395 0,747 8,142	2,304 0,596 2,900	1,044	1,828 1,044	1,049 1,044 2,093	5,748 2,385 8,133	2,282 2,385 4,667	1,699 2,385 4,084
60°	562500	$\begin{array}{c} 9,278 \\ 0,949 \\ \hline 10,227 \end{array}$	1,177 0,542 1,719	9,278 0,949		0,824 0,949 1,773	8,197 2,170 10,367	1,869 2,170 4,039	1,385 2,170 3,555
0°	431200	10,398 1,143 11,541	0,809 0,503 1,312		0,880	0,703 0,880 1,583	$\begin{array}{r} 7,882 \\ 2,010 \\ \hline 9,892 \end{array}$	1,433 2,010 3,443	1,099 2,010 3,109
0°	190500	9,060 1,353 10,413	0,462 0,418 0,880	3,615 0,732 4,347	0,657 0,732 1,389	$0,484 \\ 0,732 \\ \hline 1,216$	4,253 1,672 5,925	$0,634 \\ 1,672 \\ \hline 2,306$	0,548 1,672 2,220

In allen bisherigen Entwicklungen ist für die Schwächung einer Lichtmenge in einem unvollkommen durchsichigen Mittel der Ausdruck:

\_ 5x

ingenommen worden. Derselbe setzt aber voraus, das entweder das Licht homogen sey, oder das Mittel auf alle vorcommenden Farben gleich stark schwächend wirke. Ist keine lieser beiden Bedingungen erfüllt, so wird der Ausdruck complicirter. Bestehe nämlich das Licht ursprünglich aus den Theilen  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  etc., deren jeder eine bestimmte Farbe habe, so würde man einen Ausdruck von der Form

$$\lambda_1 e^{-\delta_1 x} + \lambda_2 e^{-\delta_2 x} + \lambda_3 e^{-\delta_3 x} + \dots$$

erhalten. Bei dem Sonnenlichte aber, welches aus einer unendlichen Reihe von Farbennüancen besteht, würde auch ein solcher Ausdruck nicht mehr möglich seyn, weil er unendlich viele Glieder haben müßte. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, könnte man sich etwa das Sonnenlicht aus einer bestimmten Anzahl einzelner Farben bestehend denken, welche so gewählt wären, daß sie der unendlichen Reihe hinlänglich genau entsprächen, und für diese den obigen Ausdruck bestimmen.

Was nun die vorstehenden Entwicklungen in Bezug auf solches zusammengesetztes Licht betrifft, so könnte man die gefundenen Formeln auf die verschiedenen Farben einzeln anwenden, wobei nur die Constante a verschiedene Werthe hätte, und müßte die einzelnen Resultate addiren, um das Gesammtresultat zu erhalten.

## IV. Ueber die Abstossung der optischen Axen der Krystalle durch die Pole der Magnete;

oon Plücker. Professor der Physik in Bonn.

1) In der gegenwärtigen Abhandlung beabsichtige ich eine Reihe neuer Beobachtungen mitzutheilen, die sich an die neuesten Entdeckungen des Hrn. Faraday anschließen und durch diese hervorgerufen worden sind, Beobachtungen, die, wenn wir sie in einen allgemeinen Ausdruck zusammenfassen, zu dem folgenden empirischen Gesetze führen.

Wenn man einen beliebigen Krystall mit einer einzigen optischen Axe zwischen die beiden Pole eines Magneten bringt, so wird diese Axe von jedem der beiden Pole abgestossen. Wenn der Krystall zwei optische Axen hat, so wird jede dieser beiden Axen von jedem der beiden Pole mit derselben Kraft abgestossen.

Die Kraft, welche diese Abstofsung hervorbringt, ist unabhängig von der magnetischen oder diamagnetischen Beschaffenheit der Masse des Krystalls; sie nimmt mit der Entfernung von den Magnetpolen langsamer ab, als die, von diesen Polen aus, auf den Krystall wirkenden magnetischen oder diamagnetischen Kräfte.

Beobachtungen und der daraus gezogenen Folgerungen mög-Beobachtungen und der daraus gezogenen Folgerungen mög-Bechst zu erleichtern, erscheint es mir am angemessensten für die Darstellung ganz denselben Weg einzuschlagen, der mich selbst zu den vorstehenden Resultaten geführt hat. Zuvor aber wird es unerläslich seyn, über die Art und Weise, wie ich meine Versuche angestellt habe, mit kurzen Worten zu berichten.

Zunächst in der Absicht, die Faraday'schen Versuche über Magnetismus und Diamagnetismus, so wie über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch magnetische Einwirkung zu wiederholen, ließ ich unter meinen

Augen durch den Universitäts-Mechaniker. Hrn. Etter. einen starken Elektromagneten construiren, und, um sicher wenigstens die gleiche Wirkung zu erhalten, wählte ich dabei für den Eisenkern dieselben Dimensionen, die Hr. Faraday für seinen großen Hufeisenmagneten angiebt, nur dass ich das englische Fussmaas mit dem Pariser vertauschte. Die Flächen der Polenden sind demnach Kreise, deren Durchmesser 102mm (33 Par. Zoll) betragen, und deren Mittelpunkte 284mm (93 Par. Zoll) von einander abstehen. Der Eisenkern wiegt 84 Kilogramm, und jeder seiner beiden senkrecht stehenden Schenkel ist mit vier Lagen von Kupferdraht umwickelt, deren jede aus 92 Windungen besteht. Dieser Draht ist 4mm,36 dick (2 rhein. Linien, während der Draht des Faraday'schen Magneten 0,17 engl. Zoll beträgt), indem ich aus theoretischen Gründen die größte Drahtdicke wählte, bei welcher der gut ausgeglühte und umsponnene Draht sich noch leicht genug handhaben läst. Das Gewicht des Drahtes beträgt ungefähr 35 Kilogramm. Die Drahtumwicklung erstreckt sich bis zu den Polslächen: auf jede von diesen ist ein Aufsatz von weichem Eisen, der denselben Ouerschnitt hat und 48mm hoch ist, aufgeschlif-Die beiden Aussätze sind in der Mitte ihrer Höhe durchbohrt, und in die Durchbohrungen, die 20mm im Durchmesser haben, werden zwei darin passende, verschiebbare, an einem ihrer Enden konisch zugespitzte, Cylinder von weichem Eisen eingesteckt und durch Schrauben festgehal-Die konischen Zuspitzungen, in welchen die magnetische Wirkung sich concentrirt, können beliebig einander genähert und von einander entfernt, und auch mit klen Aufsätzen und ohne dieselben fortgenommen werden. Eine Tischplatte, die höher und tiefer gestellt werden kann, und mit zwei runden Oeffnungen versehen ist, durch welche die Schenkel des Elektromagneten hindurchgehen, trägt einen Glaskasten mit der Coulomb'schen Drehwage. Auf der Welle dieser letzteren wickelt sich ein starker Faden, der aus einer größeren Anzahl nebeneinanderliegender einzelner Coconfäden besteht, auf und ab, und an diesen können schwe-

rere Massen bis zu einem halben Kilogramm und mehr unmittelbar aufgehängt werden, etwa in einem leichten Schiffchen an einem kleinen Haken. Was die Aufhängung leichter Körper betrifft, so habe ich ein solches Schiffchen, in welches derselbe gelegt wird, bei meinen magnetischen und diamagnetischen Versuchen gleich von Anfang verwerfen zu müssen geglaubt, weil ich keine Materie fand, die sich nicht zwischen den beiden Polen meines Elektromagneten magnetisch oder diamagnetisch einstellte. Ich hänge jeden solchen leichten Körper unmittelbar in eine doppelte Schleife eines einzelnen oder doppelten Coconfadens, der eine Länge von 60 bis 300mm hat und mit etwas Wachs an dem freien Ende des dickeren, über die Welle der Drehwage gehenden Fadens befestigt wird. Am besten macht man die Aufhängungen in dem Glaskasten selbst, weil da der einzelne Coconfaden leichter zu sehen ist, und bei einiger Uebung gelangt man leicht dahin, in einer Stunde in derselben Schleife eines solchen Coconfadens 20 bis 30 verschiedene Zugleich ist man auf diesem Aufhängungen zu machen. Wege im Stande, Körper, die nicht größer und schwerer sind als etwa ein einzelner Staubfaden einer Kirschblüthe. auf Magnetismus und Diamagnetismus zu prüfen.

Um den Magnetismus im Elektromagnet hervorzurufen, habe ich mich bei allen in dem Nachstehenden angeführten Versuchen bloß drei oder vier kleiner Grove'schen Elemente bedient und diese als Kette verbunden. Das Platin tauchte in käuflicher concentrirter Salpetersäure, das Zink in eine Mischung von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 9 Theilen Wasser.

3) Im Laufe des Monates Mai hatte ich eine große Menge von Versuchen angestellt, die das allgemeine Resultat zu liefern scheinen, daß in jedem Pflanzen- (und vielleicht auch Thier-) Individuum constante magnetische und diamagnetische Gegensätze sich zeigen, die mit der physiologischen Entwicklung desselben zusammenhängen. Das Nähere behalte ich einer späteren Mittheilung vor, und bemerke nur, daß diese Versuche mich dahin führten, zu un-

tersuchen, ob auf die Stellung der zwischen den beiden Magnetpolen aufgehängten Pflanzentheile die Faserrichtung Einflufs habe, und hier trat mir beiläufig die Frage entgegen, ob, wenn in gleicher Weise ein Krystall aufgehängt wird, dessen krystallographische Structur von Einflufs sey. Gleich der erste Versuch gab eine entscheidende Antwort.

- 4) Ich nahm nämlich eine grüne Turmalinplatte, wie sie Hr. Soleil zur Polarisation des Lichtes liefert. Die Dicke der Platte beträgt 3mm; ihre größeren Begränzungsflächen bilden annäherungsweise ein Rechteck, 12mm lang und 9mm breit. Die Längenrichtung der Platte fällt mit der Richtung ihrer optischen Axe zusammen. Wenn diese Platte an einem Coconfaden so aufgehängt wurde, dass die Richtung des Fadens mit der Richtung der optischen Axe zusammenfiel, so stellte sie sich, wie es jeder magnetische Körper von gleicher Form gethan haben würde, in der Weise, daß ihre Breitenrichtung mit derjenigen geraden Linie, welche die beiden Polspitzen verbindet, zusammenfiel, und die Platte behauptete diese Stellung entschieden auch dann noch, nachdem die Polspitzen fortgenommen worden waren. Dieses Resultat hatte ich erwartet, weil die Turmalinplatte so stark magnetisch war, dass sie in der unmittelbaren Nähe einer Polspitze aufgehängt, von dieser angezogen wurde.
- 5) Dieselbe Turmalinplatte wurde nun so aufgehängt, das ihre Breitenrichtung mit der Richtung des Coconfadens zusammensiel, und die optische Axe also in der Horizontalebene frei schwingen konnte. Die Polspitzen waren einander nicht zu nahe und wurden zuletzt ganz fortgenommen. Als magnetischer Körper hätte sich die Platte so stellen müssen, das ihre Längen- und Axenrichtung mit der Linie der Polspitzen zusammensiele. Sie stellte sich aber, wie ein diamagnetischer Körper von gleicher Form gethan haben würde, nämlich mit ihrer Längen- und Axenrichtung senkrecht gegen die Linie der Polspitzen.
  - 6) Dieselbe Turmalinplatte wurde endlich auch so noch

aufgehängt, dass sie selbst, und mithin auch ihre optische Axe, horizontal schwingen konnte. Sie nahm wiederum mit Entschiedenheit, wie bei der zweiten Aufhängung, diejenige Lage ein, die ein diamagnetischer Körper von gleicher Form eingenommen haben würde; ihre Breitenrichtung stellte sich in die Linie der Polspitzen, ihre Längen- und Axenrichtung senkrecht gegen dieselbe.

- 7) Durch Oeffnen und Schließen der Kette konnte man bei jeder der drei Aufhängungen den Turmalin herumwerfen und in der gerade entgegengesetzten Lage festhalten.
- 8) Wenn wir annehmen, dass von jedem der beiden Pole des Elektromagneten aus eine gleiche Abstossung auf die Axenrichtung der Turmalinplatte stattsindet, und dass diese Abstossung stärker ist, als die Anziehung, die von denselben Polen aus, in Folge der magnetischen Vertheilung in der eisenhaltigen Turmalinmasse, auf dieselbe Axe ausgeübt wird, so erhalten wir einen allgemeinen Gesichtspunkt, unter welchem wir die beschriebenen Erscheinungen auffassen können.

Da bei der Stellung, welche die Turmalinplatte in den Versuchen der 5. und 6. Nummer anninmt, durch die neue. die Abstossung hervorbringende, Kraft die magnetische Anziehung der Materie zuvor überwunden werden muss, so war vorauszusehen, dass die fraglichen Erscheinungen sich modificiren würden, wenn die magnetische Richtkraft dadurch wächst, dass der Krystall eine solche Form hat, wobei die Dimension desselben nach der Axenrichtung gegen seine anderen Dimensionen sehr überwiegend ist, und dass die beiden Polspitzen einander möglichst genähert werden. Nachdem ich mich daher nochmals von der Richtigkeit der früheren Versuche überzeugt und dieselben durch eine zweite Turmalinplatte von ähnlichen Dimensionen bestätigt gefunden hatte, wählte ich einen dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Turmalinkrystall, in der Form einer sechsseitigen Säule, die ungefähr 36mm lang und 4mm,5 dick war, und brachte die Polspitzen einander so nahe, dass er nur eben noch frei dazwischen schwingen konnte. Der Turmalin stellte sich, der magnetischen Anziehung folgend, so, dass die Axe der Säule, die auch seine optische Axe ist, mit der Linie der Polspitzen zusammensiel. Je weiter man die Polspitzen von einander entsernte, mit desto geringerer Krast richtete sich der Krystall, und wenn die Entsernung derselben mehr als 80mm betrug, so drehte er sich um 90°, als wenn er diamagnetisch geworden wäre, so dass nun seine Axe gegen die Linie der Polspitzen senkrecht stand. Bei größerer Entsernung der Polspitzen nahm die Krast, welche ihn in der beschriebenen Lage festhielt, zu; in welcher er auch dann noch entschieden beharrte, nachdem die Polspitzen ganz sortgenommen worden waren.

Die Spitzen wurden wieder eingesteckt und so weit vorgeschoben, dass der Turmalin sich axial (in der Linie der Spitzen) stellte. Wenn man ihn dann, durch Auf- oder Abwicklung des Fadens, an welchem er aufgehängt war, hob oder senkte, so drehte er sich, bei einer gewissen Hehung oder Senkung, um 90°, indem er sich äquatorial (senkrecht gegen die Linie der Polspitzen) stellte. Bis zu der Gränzlage, wo diese Drehung stattfindet, nahm die axiale Richtkraft bis zum Verschwinden ab, wo dann die aequatoriale Richtkraft hervortrat, bei einer größeren Hebung oder Senkung sich steigerte, dann wieder abnahm, aber noch in einer Entfernung von 200 bis 250mm von der Linie der Polspitzen deutlich sich zeigte.

Auch hier konnte man bei allen beschriebenen Versuchen durch Oeffnen und Schließen der Kette den Turmalin um 180° herumwerfen und in der entgegengesetzten Lage festhalten.

- 9) Der Uebergang von einer Stellung des Turmalins in die andere schien auch dann noch ganz an derselben Stelle zu erfolgen, nachdem die Kraft des Elektromagneten verstärkt oder geschwächt wurde.
- 10) Wenn wir die Hypothese einer abstoßenden Wirkung der Magnetpole auf die Axenrichtung beibehalten, so müssen wir nach den Versuchen, über welche in den vorigen beiden Nummern berichtet worden ist, nothwendig an-

nehmen, dass die Kraft, welche diese Abstossung hervorbringt, langsamer mit der größeren Entfernung abnimmt, als die von denselben Polen ausgehende Kraft der magnetischen Anziehung.

- 10) Bevor ich andere Krystalle in gleicher Weise als den Turmalin untersuchte, schien es mir angemessen, bei diesem Mineral, das die beschriebenen, mich überraschenden Erscheinungen zuerst zeigte, diese Erscheinungen mit ihren Modificationen möglichst vollständig zu untersuchen. Zwei andere Turmalinkrystalle, demjenigen der zu dem Versuche der 7. Nummer gedient hatte ähnlich, nur schwerer, der eine 47<sup>mm</sup> lang und etwa 3<sup>mm</sup> dick, der andere bei gleicher Länge etwa 5<sup>mm</sup> dick, zeigten im Allgemeinen ganz dasselbe. Alle diese Turmaline wurden in der unmittelbaren Nähe eines Magnetpols mit ihrer ganzen Masse angezogen.
- 12) Ein Rubellit, 9<sup>mm</sup> lang und 6 bis 7<sup>mm</sup> dick, stellte sich, wenn die Polspitzen 13<sup>mm</sup> von einander entfernt waren, in der Linie der Spitzen axial, drehte sich aber schon nach einer Hebung von ungefähr 20<sup>mm</sup> oder einer Senkung von ungefähr 30<sup>mm</sup> um 90°, indem er sich aequatorial stellte.

Ein roth durchscheinender Turmalin, 30<sup>mm</sup> lang, verhielt sich entsprechend.

Dann untersuchte ich vier kleinere Turmalinkrystalle von der Insel Elba, 4 bis 9<sup>mm</sup> lang, einer halb hell- und halb dunkelgrün, ein zweiter ganz hellgrün, ein dritter in der Mitte hell- an beiden Enden dunkelgrün, und der vierte roth. Alle waren, wie auch die beiden früheren, stark magnetisch, der erste an dem dunkelgrünen Ende stärker als an dem hellgrünen. Sie gaben sämmtlich die in der 7. Nummer beschriebenen Erscheinungen, nur dass der dritte und kleinste durchaus nicht in die axiale Lage gebracht werden konnte, weil er, wenn man die Polspitzen in dieser Absicht näher rückte, bevor er in diese Lage gelangen konnte, an eine der Polspitzen ansprang.

13) Endlich muß ich noch eines wasserhellen Turmalins erwähnen, dessen Längendimension mit der Axenrichtung zusammensiel, der übrigens aber unregelmäsig war. Die Masse desselben zeigte sich diamagnetisch, wonach es scheint, dass überhaupt, sowohl die rothe, als auch die grüne Färbung desselben, von Eisen herrühre. Hiernach musste die diamagnetische Kraft, die von den Polen des Elektromagneten ausging, übereinstimmend mit der Abstosung auf die Axenrichtung wirken, um den Krystallaequatorial zu stellen.

14) Was den Turmalin anbetrifft, hielt ich mich nach dem Vorstehenden für berechtigt, das Gesetz als feststehend zu betrachten, dass die Axenrichtung desselben von den Polen eines Magneten abgestossen wird, und dass diese Abstossung in dem gewöhnlichen Falle, dass die Masse des Turmalins magnetisch ist, bei gehöriger Entsernung der Pole selbst die, bei überwiegender Dimension des Krystalls nach der Axenrichtung, hervorgebrachte magnetische Anziehung der Axe überwindet.

Hier drängt sich ganz natürlich der Gedanke auf, ob nicht vielleicht die beobachteten Erscheinungen mit der bekannten Thatsache, dass der Turmalin bei der Erwärmung und Erkaltung elektrische Polarität zeigt, in unmittelbarer Beziehung stehe. Doch das muß entschieden in Abrede gestellt werden.

- 15) Es wäre freilich leicht möglich gewesen, dass durch die Berührung des Turmalins bei der Aufhängung elektrische Strömungen in der Masse desselben hervorgerufen worden wären. Aber der Turmalin zeigte, nachdem er vier und zwanzig Stunden ruhig unter dem Glaskasten der Drehwage gehangen hatte, und dann der Elektromagnet wieder in Thätigkeit gesetzt wurde, ganz dieselben Erscheinungen, und auch dann war in denselben durchaus kein Unterschied wahrzunehmen, wenn er, durch Erwärmung zwischen den Magnetpolen, an seinen Enden elektrisch wurde.
- 16) Wenn der Turmalin unter Wasser aufgehängt wurde, so stellte er sich ebenfalls mit ganzer Entschiedenheit, und hierbei änderte sich nichts, wenn das Wasser bis in die Nähe des Siedepunkts erwärmt wurde. Bei der hier statt-

findenden Benetzung der Oberfläche des Krystalls kann zwar auf der Oberfläche desselben keine elektrische Spannung hervortreten; wenn diese Spannung aber die Folge von inneren elektrischen Fluctuationen ist, so wäre vielleicht zu erwarten, dass diese durch die continuirliche Ableitung der auf der Oberfläche hervortretenden freien Elektricität befördert würden.

- 17) Der entscheidendste Beweis gegen die Annahme, dass überhaupt elektrische Strömungen im Inneren des Krystalls, welche nicht erst durch den Magneten hervorgerusen werden, der Grund der fraglichen Erscheinungen seyen, liegt in dem Umstande, das solche Ströme, welche Richtung wir ihnen auch zuschreiben mögen, eine polare Abstosung der Axenrichtung hervorbringen würden. Diesem widerspricht aber die Beobachtung auf das Bestimmteste.
- 18) Da die Abstossung der Axenrichtung durch die Magnetpole hiernach nicht pyro-elektrischen Ursprungs ist, so stand zu erwarten, dass sie auch nicht auf den Turmalin, den ich zufällig zuerst genommen hatte, und auf einige wenige Krystalle sich beschränkte. Nachdem ein vorläufiger Versuch mit einem Stückchen Bergkrystall dieselbe auch bei diesem nachgewiesen hatte, unternahm ich die Prüfung der verschiedenen Krystalle, und zwar zunächst der ein-Bei dieser Prüfung war vor Allem auf eine Unterscheidung Rücksicht zu nehmen, darauf nämlich, ob die Substanz der Körper magnetisch oder diamagnetisch sich verhielt. Namentlich kam es darauf an, neben dem in Folge des Eisengehaltes magnetischen Turmalin einen Krystall von diamagnetischer Substanz zu prüfen. Um hierbei eine Wirkung zu erhalten, die durchaus nicht dem Diamagnetismus zugeschrieben werden könnte, musste eine solche Krystallform gewählt werden, oder dem Krystall musste künstlich eine solche Form gegeben werden, dass die kürzeste Dimension derselben mit der Axenrichtung zusammenfiel. Die Form des wasserhellen diamagnetischen Turmalins der 13. Nummer entspricht nicht der Anstellung eines entscheidenden Versuchs.

- 19) Ich untersuchte hiernach zuerst den Doppelspath, dessen Masse entschieden diamagnetisch ist. Ein von natürlichen Spaltungsflächen begränzter, wasserheller Krystall, dessen Kantenlängen 60<sup>mm</sup>, 50<sup>mm</sup>, 28<sup>mm</sup> betrugen, wurde ohne Anwendung der Polspitzen so aufgehängt, dass seine Axe zwischen den Polen horizontal schwingen konnte. Diese Axe stellte sich genau aequatorial, wobei der Krystall eine solche Lage einnahm, in welcher weder eine magnetische noch eine diamagnetische Masse von gleicher Form, in Folge der magnetischen und diamagnetischen Einwirkung der Pole des Elektromagneten, zur Ruhe gekommen seyn würde.
- 20) Dann nahm ich einen kleineren Krystall in der Grundform, der sich zwischen den genäherten Polspitzen, den Diamagnetismus überwindend, mit seiner Axenrichtung genau aequatorial stellte.

Ein zweiter größerer solcher Krystall, dessen Kantenlänge 15<sup>mm</sup> war, und dessen stumpfe Ecken senkrecht gegen die optische Axe so weit abgeschliffen worden waren, daß die Dicke des Krystalls nach der Axenrichtung nur noch 10<sup>mm</sup> betrug, wurde, wie die beiden früheren, aufgehängt und stellte sich mit seiner Axe, wie diese. Wenn die Polspitzen indeß so weit genähert wurden, daß derselbe mit seinen größeren Dimensionen sich nicht mehr in die Linie der Polspitzen stellen konnte, so richtete er sich, indem er eine Drehung von 90° nahm, wie ein diamagnetischer Körper, so daß seine Axenrichtung mit der Linie der Polspitzen zusammenfiel, und die diamagnetische Abstoßung der Masse die Lage des Krystalls bestimmte.

21) Dann untersuchte ich noch mehrere senkrecht gegen die Axe geschliffene Platten, die sich alle entsprechend verhielten. Eine solche Platte, die 26 bis 30<sup>mm</sup> breit und lang und 6<sup>mm</sup> dick war, stellte sich, in gleicher Weise aufgehängt und frei schwingend, wie eine diamagnetische Masse; bei einer größeren Entfernung der Pole aber, oder bei einer Verkürzung oder Verlängerung des Coconfadens, stellte sie sich nach einer Drehung von 90° so, als ob sie magnetisch geworden wäre, die Axe senkrecht gegen die Linie der Polspitzen gekehrt.

- 22) Die in dem Vorstehenden beschriebenen Versuche beweisen übereinstimmend, dass von den Polen des Magnets eine Abstosung auf die Axenrichtung des Doppelspaths ausgeübt wird, und dass, wenn durch Verkürzung der Dimension nach dieser Richtung aus der diamagnetischen Abstosung der Masse des Krystalls eine Anziehung auf die Axenrichtung resultirt, bei gehöriger Entsernung der Pole, diese Anziehung kleiner wird, als jene Abstosung.
- 23) Während der wasserhelle Doppelspath diamagnetisch ist, ist ein weißer undurchsichtiger Kalkspathkrystall magnetisch, und ein solcher verhielt sich analog wie Turmalin.
- 24) Der Bergkrystall ist diamagnetisch wie der Doppelspath, und zeigte wie dieser die Abstosung der Axenrichtung. Nur ist diese Abstosung weniger stark. Wenn eine, senkrecht gegen die Axe geschnittene Platte (die die Drehung der Polarisationsebene zeigt) etwa drei Mal länger und breiter als dick ist, so stellte sie sich, mit der Axe horizontal aufgehängt, wie ein diamagnetischer Körper und war nicht mehr durch Entfernung der Pole um 90° zu drehen, was bei Platten, deren Dimension nach der Richtung der Axe weniger zurücktrat, entschieden stattfand.
- 25) In einem Soleil'schen Apparate sind, um die conjugirten Hyperbeln im polarisirten Lichte zu zeigen, zwei gleiche Säulen aus Bergkrystall geschliffen, deren Gesammthöhe 50mm beträgt, und deren Basis ein fast regelmäßiges Achteck ist, dessen zwei gegenüberstehenden, 26mm von einander entfernten, Seiten von der optischen Axe rechtwinklig geschnitten werden. Die beiden Säulen sind so zu einer einzigen Säule zusammengekittet, dass in den beiden Hälften die Axenrichtungen auf einander senkrecht stehen. Wenn die ganze Säule so aufgehängt wird, dass ihre Axe (die Axe der Säulenform) mit der Richtung der Coconfäden zusammenfällt, und demnach die optischen Axen horizontal schwingen können, so nimmt sie, in der Art gehoben oder gesenkt, dass einmal die untere, das andere Mal die obere Säulenhälfte sich zwischen den Polspitzen befindet, nach einander zwei verschiedene Stellungen an, deren eine in die andere durch eine Drehung von 90° übergeht,

wobei jedesmal die Richtung der optischen Axe der in der Linie der Polspitzen schwingenden Hälfte sich senkrecht gegen diese Linie stellt.

- 26) Als solche Krystalle, deren Substanz magnetisch war, und die sich in Folge ihrer Form durch die magnetische Anziehung der Pole des Elektromagneten, wenn sie in der Linie der Polspitzen aufgehängt wurden, wie die Turmaline nach dieser Linie richteten, aber, wenn sie gehoben oder gesenkt wurden, sich nach einer Drehung von 90° aequatorial stellten, bewiesen sich ganz entschieden:
  - ein undurchsichtiger vollständig auskrystallisirter Quars von Hagen, dessen Längen- und Axendimension 10<sup>--</sup> betrug;
  - ein Zirkon Quadratoctaëder mit abgestumpften Ecken und Kanten aus Sibirien;
  - 3. ein Beryll-Krystall aus Sibirien, in einer sechsseitigen Säule, 41<sup>mm</sup> lang und 11 bis 13<sup>mm</sup> dick;
  - 4. zwei Smaragd Krystalle, gelblichgrün durchscheinend, der eine 27<sup>mm</sup> lang und 14<sup>mm</sup> dick, der andere viel größer und mehrere hundert Gramm wiegend;
  - ein schwarzer Idokras aus Sibirien, ganz auskrystallisirte quadratische Säule, die Kanten abgestumpft, die Enden zugespitzt und eine Zuspitzung wieder abgestumpft;
  - 6. ein großer Korund.
- 27) Ich fand zwei Krystalle, welche stark magnetisch waren, und aus der axialen Lage, in welcher der Magnetismus sie festhielt, auch durch eine Entfernung der Pole nicht gebracht werden konnten. Bemerkenswerth ist, dass diese Krystalle beide magnetische Polarität zeigten '). Es ist mir wahrscheinlich, das bei Anwendung eines stärkeren Stromes, der eine größere Entfernung der Polenden gestattet, auch diese Krystalle, den Magnetismus der Substanz überwindend, sich aequatorial stellen würden, was
  - Auch eine der früher erwähnten Turmalinplatten zeigte sich ebenfalls polarisch, aber nur schwach, und nach einer Richtung, welche nicht mit der Axe zusammensiel.

sie eben so wahrscheinlich auch dann gethan haben würden, wenn ich, was mir nicht gestattet war, ihre Längenund Axendimension verkürzt hätte.

Diese beiden Krystalle waren die folgenden:

- ein undurchsichtiger bräunlicher Pinit-Krystall aus der Auvergne, eine regelmässige sechsseitige Säule, 12<sup>mm</sup> lang, 6 bis 7<sup>mm</sup> dick;
- 2. ein kleiner Sapphir-Krystall.
- 28) Nach den bisher mitgetheilten Versuchen scheint mir das in der ersten Nummer ausgesprochene empirische Gesetz, so weit es die einaxigen Krystalle betrifft, hinlänglich begründet, und zwar gilt es ohne Unterschied sowohl für positive Krystalle, als auch für negative.
- 29) Hiernach war ferner mit Bestimmtheit vorauszusetzen, dass auch bei Krystallen mit zwei optischen Axen eine analoge Wirkung stattsinden werde, wie bei einaxigen Krystallen. Als eine solche konnte man entweder eine Abstosung der beiden optischen Axen erwarten, oder auch bloss eine Abstosung auf ihre Mittellinie, das heisst auf diejenige Richtung, welche den von den optischen Axen gebildeten spitzen Winkel halbirt. Die Versuche sprechen für die erste allgemeinere Annahme, welche die zweite einschließt.
- 30) Ich schnitt aus einer Glimmertafel eine kreisrunde Scheibe von ungefähr 22mm Durchmesser, und hängte dieselbe an einem Coconfaden so auf, dass sie horizontal schwingen konnte. Es liegen bekanntlich die beiden optischen Axen des Glimmers in einer Ebene, die auf dem Blätterdurchgange desselben senkrecht steht, indem sie mit der Normalen zu beiden Seiten derselben Winkel bilden, die ich auf 22° ½ schätzte. Bei der obigen Aushängung konnten sich also die Ebenen der beiden Axen um ihre vertical stehende Mittellinie drehen. Zwischen den beiden Magnetpolen nahm das Glimmerblättchen eine solche Stellung an, dass diese Ebene mit der Acquatorialebene zusammensiel. In dieser Stellung wurde nämlich auf dem Glimmerblättchen die acquatoriale Richtung verzeichnet, und es sand

sich nachher, dass die beiden optischen Axen, das heist diejenigen beiden Richtungen, welchen beim Hindurchsehen im polarisirten Lichte die Mittelpunkte der beiden Ringsysteme entsprechen, in derjenigen Ebene lagen, welche auf dem Glimmerblättchen in der aequatorialen Richtung senkrecht steht.

Der Glimmer verhält sich wie ein magnetischer Körper.

- 31) Um den Versuch der vorigen Nummer, mit Rücksicht auf die Schlusbemerkung derselben, abzuändern, wurde auf einer Glimmertafel die Ebene der beiden optischen Axen bestimmt, und aus derselben ein Sechseck mit parallelen gegenüberliegenden Seiten so geschnitten, dass die längere Dimension von 26mm in die eben bestimmte Ebene fiel, während die Breite des Blättchens nur 18mm betrug. Das Glimmerblättchen wurde wiederum wie vorhin aufgehängt, und stellte sich, wenn die Polspitzen möglichst genähert wurden, mit seiner Längenrichtung, also mit der Ebene der beiden Axen in die Linie der Pole. Wurde das Glimmerblättchen gehoben oder gesenkt, so drehte es sich um 90°, so dass die Ebene der beiden optischen Axen sich senkrecht gegen diese Linie stellte.
- 32) Dann nahm ich einen aus Schottland mitgebrachten wasserhellen Topas, der so geschliffen ist, dass er annäherungsweise eine gerade rhombische Säule bildete, deren beiden Paare gegenüberliegender Seitenflächen auf den beiden optischen Axen senkrecht stehen. Die Länge des Krystalls beträgt 19mm, seine Dicke, nach der Richtung jeder der beiden Axen genommen, 10<sup>mm</sup>. Die Mittellinie zwischen den beiden optischen Axen fiel hiernach mit der kürzeren Diagonale der rhombischen Säule zusammen. Auf zwei an einander stoßenden Seitenflächen waren zwei dünne Turmalinplättchen gekittet (die für sich durchaus keinen merklichen Einfluss übten), so dass polarisirtes Licht, das durch den Krystall nach jeder seiner optischen Axen und dann durch das entsprechende Turmalinplättchen hindurchging, eines der beiden Ringsysteme gab. Die Substanz des Krystalls war diamagnetisch.

- 1. Wenn der Krystall so aufgehängt wurde, dass die Ebene seiner beiden optischen Axen sich vertical um die Mittellinie derselben drehen konnte, so stellte sich, bei möglichster Annäherung der Polspitzen, diese Ebene in Folge des Diamagnetismus axial, drehte sich aber, den Diamagnetismus überwindend, um 90°, und stellte sich aequatorial, sobald der Krystall gehoben oder gesenkt wurde.
- 2. Wenn der Krystall so aufgehängt wurde, dass die Ebene seiner beiden optischen Axen horizontal schwingen konnte, so stellte sich die Mittellinie, bei der beschriebenen Form des Krystalls, wiederum axial, und nach einer Hebung oder Senkung, den Diamagnetismus überwindend, aequatorial.
- 33) Bei den Versuchen der vorigen Nummer können wir den Topas auch durch den krystallisirten Zucker ersetzen. Diejenigen Ebenen nämlich, nach welchen ein Zukkerkrystall sich am leichtesten spalten läßt, sind auf einer seiner beiden optischen Axen senkrecht, und wenn man zwei solcher Durchgangsflächen polirt (ein bloßes Abschaben durch ein Glasstück reicht hier hin) und zwischen zwei gekreuzte Turmalinplatten bringt, so erkennt man schon aus der Lage des das Ringsystem durchschneidenden schwarzen Streifens die Ebene der beiden optischen Axen, und weiß dann aus dem bekannten Winkel von ungefähr 50°, den diese Axen mit einander bilden, die Richtung der zweiten Axe und der Mittellinie zwischen beiden.
- 34) Krystalle von brasilianischem Topas, Arragonit, Salpeter, Glaubersalz und von vielen anderen Substanzen, die sich diamagnetisch verhielten und in entschiedener Säulenform krystallisirten, stellten sich zwischen den Polspitzen, so wie in jeder Entfernung von denselben, aequatorial mit ihrer Längen- und Säulenaxe, die (wo nicht in allen Fällen, doch durchschnittlich) zugleich die Mittellinie zwischen ihren optischen Axen ist. Diese Erscheinungen haben an sich, der diamagnetischen Wirkung wegen, keine Beweiseskraft; nur durften sie nicht anders sich seigen. Beweisend aber war der Versuch mit einem Staurolithkrystall,

der magnetisch sich verhielt, und in der Linie der Polspitzen sich axial, gehoben und gesenkt aber aequatorial stellte. Dieser Versuch wurde gleich anfangs, noch vor dem Versuche mit dem Topas, mit dem entschiedensten Erfolge, später aber zu meinem Befremden mit fast zweiselhafter Wirkung angestellt, und zum Schlusse dieser Experimentaluntersuchungen unter neuem Gesichtspunkte wiederholt, so dass ich auch noch in einer späteren Nummer (40) ausführlich darauf zurückkommen werde.

Ein Lepidolithkrystall war so stark magnetisch, dass er bei einer Erhebung nicht herumgeworsen werden konnte, eben so ein schön ausgebildeter Hornblendekrystall (eine dicke, an beiden Enden zugespitzte sechsseitige Säule). Ersterer zeigte durchaus keine magnetische Polarität, letzterer sehr entschieden.

- 35) Es ist noch zu bemerken, dass man alle zweiaxigen Krystalle, wie alle einaxigen, die in den beschriebenen Versuchen mit einer bestimmten Dimension sich axial oder aequatorial stellten, durch Oeffnen und Schließen der Kette, um 180° herumwerfen und in der neuen Lage festhalten konnte.
- 36) Die in der 30. bis 35. Nummer angeführten Erscheinungen finden ihre vollständige Erklärung in der Annahme, dass von den Magnetpolen aus eine Abstosung auf die beiden optischen Axen ausgeübt werde, und dann müssen wir, in Folge des zweiten Versuches mit dem Topas (33), zu dieser Annahme noch die Voraussetzung hinzusügen, dass die Abstosung auf die beiden optischen Axen gleich groß ist. Die beiden Glimmerversuche (30, 31), so wie der erste Topasversuch (32), gestatten nicht, dass wir, statt der Abstosung auf beide Axen, bloß eine Abstosung auf die Mittellinie zwischen beiden annehmen.

In dem zweiten Versuche mit dem Glimmerblättchen überwand die Abstossung auf die Axen die magnetische, in dem Fall der Versuche mit dem Topas und dem Zucker die diamagnetische Kraft, welche jedesmal den Krystall, in Gemässheit seiner Form, in eine um 90° verschiedene Stellung zu bringen strebte.

n, wurden noch zwei Versuche angestellt, die für zweiaxige rystalle charakteristisch sind und unsere Aufmerksamkeit rzugsweise in Anspruch nehmen. Bevor ich aber über dielben berichte, schicke ich, zur Erleichterung der Uebersicht zur Erscheinungen bei zweiaxigen Krystallen, wie sie durch agnetismus und Diamagnetismus, durch die Lage der beiden xen, durch die äußere Form des Krystalls und durch die ichtung der Aufhängung in Beziehung auf diese Axen bedingt erden, die folgenden allgemeinen Erörterungen voraus.

. Wir können bei einem zweiaxigen Krystall drei Noralaufhängungen unterscheiden, nach drei auf einander senkchten Richtungen:

- 1. nach einer Richtung Z, die auf der Ebene der beiden optischen Axen senkrecht steht;
- 2. nach der Mittellinie Y zwischen den beiden optischen Axen:
- 3. nach derjenigen Richtung X, welche in der Ebene der beiden optischen Axen auf der Mittellinie derselben senkrecht steht.

In dem ersten Falle schwingt die Ebene XY der beim optischen Axen horizontal, und es stellt sich, in Folge r Abstossung der Axen, die Mittellinie Y aequatorial '). iese Wirkung wird:

Im Texte haben wir stillschweigend vorausgesetzt, dass die Neigung der beiden Axen gegen einander nicht groß sey. Strenge genommen giebt es nach unserer Auffassungsweise auch bei einaxigen Krystallen, wenn sie senkrecht gegen die Axe aufgehängt werden, in Folge der bloßen Axenwirkung eine doppelte Gleichgewichtslage, eine stabile und eine labile. Wenn wir annehmen, dass die einzige Axe sich in zwei theile, die in der Horizontalebene gleich weit zu beiden Seiten von der ursprünglichen Axe sich entfernen, so dass diese nun zur Mittellinie Y wird, so wird das labile Gleichgewicht allerdings ein stabiles, aber die Stabilität desselben ist ansangs nur eine geringe, wird aber größer, wenn die beiden Axen sich weiter öffnen, und wenn diese Axen mit einander einen VVinkel von 90° bilden, so ist die Stabilität der beiden Gleichgewichtslagen dieselbe, gleichviel ob wir den Krystall nach der Richtung X oder Y aufhängen. VVahrscheinlich wird ein Eisenvitriolkrystall, dessen beide optische Axen auf einander senkrecht stehen, wenn wir ihm eine solche

- a) wenn der Krystall magnetisch und seine Dimension nach der Mittellinie Y kleiner ist als senkrecht darauf, nach X;
- b) wenn er diamagnetisch und seine Dimension nach Y größer als nach X ist;

einmal durch die magnetische Anziehung, das andere Mal durch die diamagnetische Abstossung der Masse verstärkt. Wenn umgekehrt:

- c) der Krystall magnetisch und seine Dimension nach Y größer als nach X;
- d) der Krystall diamagnetisch und seine Dimension nach nach Y kleiner als nach X ist.

so muss die magnetische Anziehung und diamagnetische Abstossung der Masse erst überwunden werden, bevor die Abstossung der Axen hervortreten kann.

In der zweiten und dritten Normalausbängung schwingt die Ebene XY der beiden optischen Axen so, dass sie beide Mal immer vertical bleibt, und beide Mal wird sie, in Folge der Axenabstossung, in die aequatoriale Lage getrieben. In der zweiten Aushängung schwingt die Richtung X, in der dritten die Mittellinie Y horizontal und stellt sich aequatorial. Die Axenwirkung wird, wenn:

- a) der Krystall magnetisch und seine Dimension im zweiten Falle nach X und im dritten Falle nach Y kleiner ist als nach Z;
- b) der Krystall diamagnetisch und seine Dimension bezüglich nach X und Y größer ist als nach Z,

äußere Form geben, bei welcher die magnetische Anziehung keine Drebuug hervorbringt, zwei gleich stabile Gleichgewichtslagen zeigen. Bei einem Versuche mit einer dünnen kreisrunden (diamagnetischen) Tafel von schwefelsaurem Kalk von etwa 18<sup>mm</sup> Durchmesser, in deren Ebene die beiden optischen Axen einen VVinkel von 60° bilden, konnte ich nur mit Mühe dieselbe in der zweiten, weniger stabilen Gleichgewichtslage festhalten. Der Versuch ist mit einer größeren Tafel oder bei größerer Zuspitzung der Polflächen zu wiederholen; zugleich aber zu berücksichtigen, daß wenn in Folge der Form die diamagnetische Richtkraft nicht ganz verschwunden ist, diese natürlich die Stabilität des Gleichgewichtes schwächt.

durch die magnetische Anziehung und diamagnetische Abstoßsung der Masse verstärkt. Diese Kräfte müssen vorher überwunden werden, wenn die Axenabstoßsung sich zeigen soll, wenn

- c) der Krystall magnetisch und seine Dimension nach X oder Y größer ist als nach Z;
- d) der Krystall diamagnetisch und seine Dimension nach X oder Y kleiner ist als nach Z.
- 38) Der Arragonit krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, die durch Entscharfseitung in der Regel zu sechsseitigen werden. Aus einer solchen Säule, die vollkommen durchsichtig war, liess ich ein Stück senkrecht gegen die Axe schleifen und poliren, und bestimmte dann, um vollkommen sicher zu seyn, die beiden Axen durch Hindurchsehen im polarisirten Lichte. Es bilden diese Axen, wie bekannt, mit einander einen Winkel von stark 18°, und die Mittellinie, die diesen Winkel halbirt, fällt mit der Axe der Säulenform zusammen. Die Ebene der beiden optischen Axen fand sich senkrecht auf denjenigen beiden parallelen Seitenflächen, deren Abstand von einander der kleinste war und 10<sup>mm</sup> betrug. Die Höhe der Säule betrug 12<sup>mm</sup>,5, und die größte Diagonale ihrer Endflächen, die auf der Ebene der beiden optischen Axen senkrecht steht, 22<sup>mm</sup>. Die Richtungen, nach welchen diese drei Dimensionen genommen sind, fallen bezüglich mit den Richtungen, die wir in der vorigen Nummer durch X, Y und Z bezeichnet haben, zusammen, und es ist also, indem wir durch dasselbe Zeichen zugleich auch die entsprechende Dimension bezeichnen:

## z > y > x.

Die Substanz des Arragonits ist stark diamagnetisch. Nach der Richtung Z aufgehängt, stellte sich der Krystall mit der Richtung Y aequatorial, und diese Wirkung wurde, da Y>X, durch die diamagnetische Wirkung auf die Masse des Krystalls verstärkt.

In Folge der diamagnetischen Wirkung wirft sich der Krystall, wenn er so aufgehängt wird, dass er mit seiner Längenrichtung Z horizontal schwingen kann, so herum,

dass diese Richtung sich senkrecht gegen die Linie der Polspitzen stellt, und die Kraft, mit welcher diess geschieht, ist offenbar (mit Vernachlässigung von Größen, die hier nicht in Betracht kommen) dieselbe, gleichviel, nach welcher Richtung der Ebene XY der Krystall aufgehängt wird. In den beiden Normalaufhängungen nach X und Y ist aber, wenn wir eine Abstossung, die von den beiden Polen auf die beiden Axenrichtungen ausgeübt wird, annehmen, die dadurch hervorgebrachte Wirkung eine, der Intensität nach, sehr verschiedene. Es kann dieselbe beide Mal nur in einer Drehung der beiden Axenrichtungen um die jedesmalige Linie der Aufhängung bestehen, wobei jede durch einen beliebigen Punkt des Krystalls gehende optische Axe ein einschaliges Rotations-Hyperboloïd, oder, wenn sie insbesondere die Linie der Aufhängung schneidet, eine Kegelfläche beschreibt. Das Drehungsmoment ist aber bei der Aufhängung nach Y kleiner, als bei der Aufhängung nach X, und zwar um so mehr, je spitzer der Winkel ist, den die beiden optischen Axen mit einander bilden, so dass zugleich mit diesem Winkel (wenn der Krystall ein einaxiger ist) das erste Drehungsmoment ganz verschwindet. Es folgt hieraus, dass, wenn, wie bei den Versuchen mit Topas und Zucker (32, 33), die Axenwirkung die diamagnetische Wirkung, welche (weil Z > X und Z > Y) beide Mal in entgegengesetztem Sinne stattfindet, bei einer Entfernung der Polspitzen überwältigen soll, dieses bei der Aufhängung nach der Mittellinie Y später erfolgen muß, als bei der Aufhängung nach X.

Bei möglichster Annäherung der Polspitzen stellte sich der Krystall beide Mal, wie ein diamagnetischer Körper, mit der Längenrichtung Z aequatorial, und warf sich, bei einer Verkürzung des Coconfadens, beide Mal um 90° herum. Diess geschah aber, bei der Aufhängung nach der Mittellinie Y, wenn der Krystall ungefähr 40mm über die Linie der Polspitzen gehoben wurde; bei der Aufhängung nach X fand dieses aber schon nach einer Erhebung von 11mm statt.

39) Ein zweiaxiger Krystall, der die Säulenform hat, und dessen Masse magnetisch ist, muß sich, zwischen den Polspitzen schwingend aufgehängt, nothwendig anders verhalten als ein einaxiger Krystall von ungefähr gleicher äufserer Form. Die Kraft nämlich, mit welcher der einaxige Krystall in die aequatoriale Lage getrieben wird, bleibt unverändert dieselbe, gleichviel wie wir denselben aufhängen. so lange seine Längenrichtung in der Horizontalebene schwin-Ich fand dieses durch einen directen Versuch bestätigt, indem ich mit demselben Turmalin den Versuch der 8. Nummer in der Art drei Mal wiederholte, dass ich. während die Polspitzen unverrückt blieben, den Turmalin nach drei verschiedenen, in einer auf der Säulenaxe senkrechten Ebene liegenden Richtungen aufhängte. war eine Erhebung von genau 24<sup>mm</sup> nothwendig, um den Turmalin um 90° herumzuwerfen, so dass er sich aequatorial stellte.

Bei einem zweiaxigen Krystall kann diess, welches auch die Lage der beiden optischen Axen seyn mag, nicht der Fall seyn. Wir wollen annehmen, dass bei einem solchen Krystalle die Mittellinie Y mit der Axe der Säule zusammenfalle. Nach welcher Linie in der Ebene XZ wir den Krystall alsdann auch aufhängen mögen, die magnetische Wirkung hält ihn immer mit derselben Kraft in der axialen Lage fest, während die von den Polen ausgehende Abstossung der beiden Axen ihn aequatorial zu stellen strebt, Wenn der Krystall nämlich aber mit verschiedener Kraft. nach der Richtung Z aufgehängt wird, und demnach die beiden optischen Axen horizontal schwingen, so streben die von jedem Magnetpole auf die beiden Axen wirkenden Kräfte Drehungen in entgegengesetztem Sinne hervorzubrin-Wenn aber der Krystall nach der Axe X aufgehängt ist, und demnach die Ebene der beiden Axen während der Schwingung des Krystalls immer vertical bleibt, so summiren sich die von jedem Magnetpole ausgehenden Kräfte, und die resultirende Kraft ist augenscheinlich größer als bei der vorigen Aufhängung. Ueberdiess ist klar, dass das Drehungsmoment um so mehr wächst, je mehr sich die Richtung des Coconfadens von der Richtung Z entfernt und der Richtung X nähert.

40) Die vorstehenden Erwägungen führten mich zu dem Staurolithversuch der 34. Nummer zurück, und ich zweifelte nicht, dass gerade dasjenige, was mir früher als eine unerklärte Anomalie Verlegenheit bereitet hatte, nun eine schöne Bestätigung meiner theoretischen Auffassungsweise abgeben würde.

Der Staurolithkrystall war durchscheinend und stark magnetisch. Er bildete eine 18mm lange Säule, deren Querdurchschnitt ein unregelmässiges Sechseck ABCDEF war. Die gegenüberliegenden parallelen Seitenslächen hatten ungefähr denselben Abstand von einander, und dieser betrug 6mm. Die Polspitzen wurden möglichst genähert, und bei allen Versuchen unverrückt in derselben Lage gehalten. Der Krystall wurde erstens senkrecht gegen die Seitenflächen AF und CD, dann zweitens senkrecht gegen die Seitenflächen AB und DE aufgehängt. In beiden Fällen war eine Erhebung von genau 25mm über die Linie der Polspitzen erforderlich, damit der Krystall sich aequatorial stellte. Dann wurde drittens aber der Krystall senkrecht gegen die Seitenflächen BC und EF aufgehängt, und es war, bei der angewandten Stromstärke, nun nicht mehr möglich durch eine Hebung den Krystall um 90° herumzuwerfen; bei 100mm Erhebung behauptete er wenigstens noch seine axiale Stellung. Hiernach wurden noch zwei Aufhängungen gemacht, die vierte nach der Halbirungslinie des Winkels bei A. welche auf der Linie der dritten Aufhängung senkrecht stand, und die fünfte nach der Halbirungslinie des Winkels bei Bei der vierten Aufhängung wurde der Krystall bei einer Erhebung von 23mm, bei der fünften bei einer Erhebung von 50<sup>mm</sup> bis 55<sup>mm</sup> herumgeworfen. Das stärkste Drehungsmoment in Folge der Abstossung der optischen Axen fand also bei der vierten und das schwächste bei der dritten Aufhängung statt. Wir ziehen hieraus die Schlußfolge, dass die allgemein durch X bezeichnete Richtung den

Winkel bei A halbirt, während die Richtung Z auf den Seitenflächen BC und EF senkrecht steht.

Es wurden hierauf die Winkel der Säule gemessen, und es fanden sich die Winkel bei A und D ungefähr 129°. Die Grundform aber ist bekanntlich eine gerade rhombische Säule, in welcher die stumpfen Winkel dem gemessenen gleich sind. Die Ebene der optischen Axen geht also durch die beiden stumpfen Kanten der Grundform. Die beiden Flächen BC und DF, durch welche die beiden spitzen Kanten abgestumpft sind, sind der Ebene der beiden optischen Axen parallel.

Es möchte vielleicht die oben gemachte Voraussetzung, dass die Axe der Säule die Mittellinie zwischen den beiden optischen Axen ist, noch der Bestätigung bedürfen. Zu diesem Ende hängte ich die Staurolithsäule nach ihrer Längenrichtung auf; sie stellte sich mit der durch die beiden stumpfen Kanten gehenden Ebenc aequatorial. Nach diesem Versuche kann kein Zweisel mehr über die gemachte Voraussetzung stattfinden.

41) Wir können die in der vorigen Nummer angewandte Beobachtungsweise auch dahin abändern, dass wir die Staurolithsäule, statt sie bei den verschiedenen horizontalen Aufhängungen über die Linie der Polspitzen zu heben, um die Lage des Gleichgewichts in der Linie der Pole schwingen lassen, und aus der verschiedenen Schwingungsdauer die Axenwirkung bestimmen. Ich nahm zu diesem Ende die Polspitzen ganz fort, dann stellte sich die Säule bei der dritten Aufhängung axial, bei der vierten aequatorial; dann steckte ich die beiden Spitzen wieder ein und schob sie so weit vor, dass auch bei dieser Aufhängung die aequatoriale Stellung in eine axiale überging. Da die magnetische Kraft, bei derselben Entfernung der Spitzen, bei den verschiedenen Aufhängungen unverändert dieselbe bleibt, so wird die Saule jedesmal durch eine Kraft gerichtet, die dieser constanten Kraft, weniger der veränderlichen auf die Axen wirkenden Kraft, gleich ist. Das Verhältniss dieser letzten Kraft bei verschiedener Aufhängung lässt sich auf diesem

Wege ermitteln. Je mehr die Richtung der Aufhängung der oben durch X bezeichneten Richtung sich nähert, desto langsamer oscillirt der Krystall.

Diese Beobachtungsweise, die, wo es bloss darum handelt, Anschauungen zu geben, weniger bequem ist, weil sie größere Sorgfalt fordert, hat ihrerseits den Vortheil einer größeren Anwendbarkeit; sie kann auch dann eintreten, wenn der Krystall so stark eisenhaltig ist, dass die Axenwirkung die magnetische Anziehung nicht mehr überwältigen kann, wie diess zum Beispiel bei einem Lepidolithkrystall der Fall war. Sie ist auch dann anwendbar, wenn der Krystall diamagnetisch ist und sich schon in Folge seiner Form aequatorial stellt. Eine Topassäule würde ein passendes Beispiel liesern. Hier summiren sich die diamagnetische Abstosung und die Wirkung auf die Axen, um die beobachtete Wirkung hervorzubringen.

42) Die letzten Nummern enthalten das erste Beispiel, wie man durch Hülfe eines Magneten die optischen Axen eines Krystalls bestimmen kann, und überraschend muß es erscheinen, daß hierbei der Krystall undurchsichtig und jede Spur der Krystallform verwischt seyn kann.

Auf demselben Wege können wir eine Beantwortung auf die Frage erhalten, ob eine derbe, durchsichtige, oder undurchsichtige, einaxig oder zweiaxig krystallisirende, Masse aus Elementarkrystallen besteht (es sey mir dieser nicht mineralogische Ausdruck hier gestattet), in denen eine Axenrichtung vorherrscht, oder wo dieses nicht der Fall ist, wie z. B. das optische Verhalten beim geschmolzenen Zucker kurz nach der Erstarrung letzteres, nach Verlauf längerer Zeit aber ersteres nachweiset.

43) Wenn wir eine Kugel (oder auch einen Rotationscylinder mit seiner Axe vertical) zwischen den beiden Polspitzen aufhängen, so kann dadurch keine Drehung hervorgebracht werden, dass die Masse entweder magnetisch oder
diamagnetisch ist. Die einzige Wirkung, die hier hervortreten kann, ist die Abstosung der Axen. Ist die Kugel
aus der Masse eines einaxigen Krystalls genommen, so wird
sich, bei jeder Aushängung, die Axe in die aequatoriale

Ebene stellen. Ehe sie aber in dieser Lage festgehalten wird, macht sie Oscillationen um dieselbe, die um so rascher sind, je weiter die Richtung der Aufhängung von der Richtung der Axe abweicht. Ein vorläufiger Versuch mit einer Bergkrystallkugel von 57mm Durchmesser hat gezeigt, dass wir hier zu genauen Maassbestimmungen gelangen können ').

Verzeichnen wir, bei irgend zwei verschiedenen Aufhängungen, auf der Kugel die beidesmalige Aequatorialebene, so bestimmt der Durchschnitt der beiden Ebenen die Axenrichtung des Krystalls.

Bei dieser letzten Bestimmung ist die äußere Form ganz gleichgültig, sobald wir uns nur überzeugt haben, daß bei der zu untersuchenden Masse die Axenwirkung den Magnetismus oder Diamagnetismus derselben überwunden hat.

Wenn die Masse endlich aus einem zweiaxigen Krystall genommen ist, so tritt bei dieser Bestimmung die Mittellinie zwischen den beiden Axen an die Stelle der einzigen Axe.

44) Schon Hr. Faraday hat auf die Modificationen aufmerksam gemacht, die eintreten, wenn ein Körper, statt zwischen Polspitzen, zwischen zwei Polstächen aufgehängt wird. Was die diamagnetischen Körper betrifft, so ist der folgende Versuch charakteristisch.

Ich legte auf jeden Pol einen parallelepipedischen, 189<sup>mm</sup> langen Anker so auf, dass die Polstächen, die ein Rechteck bildeten, das 67<sup>mm</sup> breit und 27<sup>mm</sup> hoch war, einander in solcher Entsernung gerade gegenüberstanden, dass ein Wismuthcylinder, 34<sup>mm</sup> lang und 6<sup>mm</sup> dick, noch frei dazwischen schwingen konnte. Dieser Wismuthcylinder, so aufgehängt, dass sein Schwerpunkt in die horizontale Mittellinie zwischen den beiden Polstächen fiel, stellte sich so lange axial, als der Schwerpunkt innerhalb der beiden Ebe-

1) Ich bemerke hierbei nur, dass zu solchen Bestimmungen besser aus einer andern Krystallmasse genommen wird. Denn der Bergkrystall zeigte überhaupt die Axenwirkung gegen alle Erwartung schwach, und die Erscheinungen waren in mehreren Versuchen wenig hervortretend, weniger als bei allen übrigen Versuchen. nen der Seitenflächen der Anker sich befand. Sobald er eine dieser beiden Ebenen überschritt, zeigten sich swei stabile Gleichgewichtslagen, die eine nach der Mittellinie (axial), die andere senkrecht dagegen (aequatorial); rückte der Schwerpunkt weiter noch fort, so blieb bloß die zweite dieser beiden stabilen Gleichgewichtslagen noch übrig. Alle diese Erscheinungen erklären sich vollständig aus einer nicht polaren Abstoßung der Wismuthmasse durch die Pole des Elektromagneten.

- 45) Auf diese Erscheinungen, so wie auf die Stellung, welche eine magnetische Masse zwischen den Polstächen annimmt, müssen wir Rücksicht nehmen, wenn wir einen Krystall zwischen den Polstächen schwingen lassen, und die alsdann eintretenden Erscheinungen im Voraus bestimmen wollen. Die Turmalinsäule der 8. Nummer, in gleicher Weise wie der Wismuthcylinder aufgehängt, stellt sich in der Mitte axial, in den Ebenen der Seitenstächen der Anker aequatorial, und weiter hinweg wiederum axial. Die größere Doppelspathplatte der 20. Nummer stellte sich, in allen Aufhängungen mit ihrer Axe nach der Mittellinie, innerhalb der beiden Ebenen der Seitenstächen der Anker den Diamagnetismus der Masse überwältigend, außerhalb derselben vom Diamagnetismus unterstützt.
- 46) Es möchte wohl kaum noch der Bestätigung bedurft haben, dass der Elektromagnet, in den beschriebenen Erscheinungen, ganz in derselben Art wie ein permanenter Magnet wirkt. Interessant aber war zu untersuchen, ob ein solcher Kraft genug besitze, um die Abstossung der Axen der Krystalle zur Anschauung zu bringen. Auf meine Veranlassung wiederholte Hr. v.om Kolke, der mir mit Talent und Ausdauer bei meinen sämmtlichen Experimentaluntersuchungen als Assistent zur Seite stand, die Versuche der 4. bis 6. Nummer zuerst mit dem Magnete eines Ettinghausen'schen magnetoelektrischen Rotationsapparates, und später sogar mit einem kleinen Huseisenmagnet, der an jedem seiner Pole kaum ein Kilogramm trug. Um die Pole zu nähern, legte er auf jede Endsläche des liegenden Mag-

neten einen, einige Millimeter dicken Eisenstab, dessen Enden er in passende Entfernung brachte, um zwischen denselben, in freier Luft, die Turmalinplatte schwingen zu lassen. Der Erfolg war ganz entschieden.

47) Die Versuche, die ich in der gegenwärtigen Abhandlung mitgetheilt habe, sind, nach meiner Meinung, hinreichend, um das in der ersten Nummer ausgesprochene allgemeine Gesetz und das Vorhandenseyn einer neuen Kraft, die bisher durch keine Erscheinung inducirt war, zu begründen. Die Beziehung der dadurch neu gewonnenen Resultate zu den beiden, Epoche machenden, Entdeckungen des Hrn. Faraday liegt zu nah, als dass ich sie hier ganz unberührt lassen sollte.

Es scheint mir, dass die Physiker der einen dieser beiden Entdeckungen, dass nämlich alle Körper ohne Ausnahme entweder magnetisch oder diamagnetisch sind, noch nicht allgemein diejenige Wichtigkeit beilegen, die sie wirklich hat. Hr. Faraday hat nicht einzelne Erscheinungen beobachtet und beschrieben, wie Andere vor ihm, die nur halb dieselben erkannt haben mussten, wenn sie dieselben als Transversalmagnetismus bezeichneten, sondern er hat ein allgemeines Gesetz ausgesprochen, und, wozu ich mich ganz unumwunden bekenne, eine ganz neue Wirkung der Magnete im Diamagnetismus nachgewiesen, wodurch allerdings die Natur der an und für sich schon so räthselhaften magnetischen Anziehung vorerst nur noch räthselhafter wird. Ich habe viele, aber vergebliche Versuche gemacht, um eine diamagnetische Polarität oder eine Reaction der diamagnetisch erregten Materie aufzufinden. Es scheint mir bis jetzt noch, namentlich wenn wir die hergebrachten Ideen über magnetische Vertheilung retten wollen, die einfachste Hypothese, dass wir daneben den Diamagnetismus als eine allgemeine Abstossung der Masse ansehen.

Was die andere Faraday'sche Entdeckung betrifft, so schließe auch ich mich der allgemeinen Ansicht an, das in der beobachteten Drehung der Polarisationsebene keine directe Einwirkung des Magneten auf das Licht stattfindet, sondern dass diese erst durch eine magnetische oder diamagnetische Wirkung auf die kleinsten Massentheilchen hervorgerufen wird, wie sie von der Natur schon auf permanente Weise vielen Körpern, unter den Krystallen aber bloß dem Bergkrystall, und diesem nur nach der Richtung der Axe, eingeprägt ist.

48) Nach den von mir beschriebenen Erscheinungen geht von den Polen eines Magneten auf jeden ein- oder zweiaxigen Krystall eine eigenthümliche Einwirkung aus, die ihre Erklärung findet, wenn wir, als resultirende Wirkung, eine Abstosung der Axenrichtungen annehmen, die von der magnetischen und diamagnetischen Beschaffenheit der Materie unabhängig ist. Diese Abstosung hängt offenbar mit der Form der kleinsten Theilchen des Krystalls zusammen, und scheint da einzutreten, wo der Magnetismus nicht im Stande ist, eine vorübergehende Molecularveränderung hervorzubringen, welche die von Hrn. Faraday entdeckte Drehung der Polarisationsebene zur Folge hat.

Sollen wir annehmen, dass die neue abstossende Kraft eine durch die Form der kleinsten Massentheilchen hervorgebrachte Modification des Diamagnetismus ist? Auffallend wäre dann aber, dass diese Kraft so stark ist, dass sie, bei einer Aufhängung des Krystalls, die aus seiner Form hervorgehende, ursprünglich viel stärkere magnetische oder diamagnetische Richtkraft zu überwältigen im Stande ist, wenn die Magnetpole weiter entsernt werden. Die Versuche beweisen, dass die neue Kraft langsamer mit der Entsernung abnimmt, als diese Richtkraft.

Jedenfalls stehen die Formen der kleinsten Massentheilchen und magnetischen Kräfte in gegenseitiger Beziehung, was uns zu dem merkwürdigen Resultate geführt hat, dass wir Krystallisationssormen durch einen Magneten bestimmen können. Hierbei ist ferner eine Verwandtschaft derjenigen Kräfte, welche bei der Krystallisation wirksam sind und der magnetischen Kräfte als höchst wahrscheinlich in Aussicht gestellt. Der wichtigste Gesichtspunkt ist hier aber offenbar darin zu setzen, dass die Richtungen, deren Ab-

stossung aus der neuen Krastäusserung resultirt, gerade diejenigen sind, welche zu dem Lichte in eigenthümlicher und ausschließlicher Beziehung stehen, nach welchen dasselbe, beim Hindurchgehen, keine doppelte Brechung erleidet. Diese Beziehung wird nicht lange isolirt dastehen.

Bonn, den 25. Juli 1847.

## V. Ueber das Verhältniss zwischen Magnetismus und Diamagnetismus; von Plücker.

- 1) Hr. Faraday hat die von anderen Physikern aufgestellte Ansicht, dass der Diamagnetismus nur ein anderes Auftreten des gewöhnlichen Magnetismus sey, durch die einzige Thatsache vollständig widerlegt, dass während ein (nach Art des Eisens) magnetischer Körper, seiner ganzen Masse nach, von jedem der beiden Pole eines Magneten angezogen wird, ein diamagnetischer Körper von jedem Pole, seiner ganzen Masse nach, eine Abstosung erfährt.
- 2) Hiernach wäre die einfachste Voraussetzung diejenige, nach welcher magnetische und diamagnetische Kräfte entgegengesetzte, sich neutralisirende Zustände der Materie hervorrufen: eine Voraussetzung, die auf den ersten Blick durch die von Hrn. Faraday durchgehends beobachtete Erscheinung unterstützt wird, dass bei der Mischung einer magnetischen und einer diamagnetischen Substanz ein inintermediärer Zustand hervorgebracht wird, der von dem Verhältnisse der Mischung abhängt, wobei nur zu erwägen ist, dass die magnetischen Kräfte in den gewöhnlichen Fällen unvergleichlich viel stärker sind als die diamagneti-Jeder diamagnetische Körper zeigt sich bei allmäliger Beimischung einer verhältnismässig geringen Quantität eines eisenhaltigen Körpers anfänglich immer schwächer diamagnetisch und wird bald magnetisch. Umgekehrt wird es nur in den Fällen sehr schwach magnetischer Substan-

zen zu erreichen seyn, das magnetische Verhalten einer gröfseren Masse, durch die Beimischung einer diamagnetischen
Substanz in nicht übergroßer Menge, in das diamagnetische zu verwandeln. Wir müssen aber auch hier überall
annehmen, daß durch eine solche Beimischung die Wirkung des Magnetismus geschwächt wird, und zwar in stärkerem Grade, als wenn die beigemischte Substanz sich wie
eine indifferente träge Masse verhielte.

- 3) Gegen die Voraussetzung der vorigen Nummer spricht aber allerdings schon der Umstand, dass während ein zwischen den Magnetpolen magnetisch erregter Eisenstab an seinen Enden Polarität zeigt, bisher, aller Bemühungen ungeachtet, keine Spur von Polarität einer zwischen den Magnetpolen diamagnetisch erregten Substanz nachgewiesen worden ist. Jeder Gedanke aber an die Haltbarkeit der fraglichen Voraussetzung muss in Folge der Versuche, über die ich nachstehend berichten werde, nothwendig aufgegeben werden.
- 4) Schon bei meinen ersten Versuchen über den magnetischen oder diamagnetischen Zustand der verschiedenen Pflanzen- und Thiertheile, wobei namentlich sehr kleine Massen bei möglichster Annäherung der Pole untersucht wurden, fiel es mir öfter als Anomalien auf, dass, obwohl solche Körper, bis zur Berührung einem einzelnen Pole angenähert, von diesem abgestoßen wurden, sie sich dennoch zwischen den beiden Polen wie ein magnetischer Körper einstellten. Namentlich wurden Maikäserslügel, die sich zwischen den Polen magnetisch, das heisst mit ihrer Längenrichtung von einem Pole zum andern, einstellten, wenn sie mit der flachen Seite gegen einen der Pole gebracht wurden, von diesem wie diamagnetische Körper entschieden ab-Es war diess eine Anomalie, deren Aufklärung gestofsen. ich späteren Versuchen vorbehielt, weil unterdess die Versuche über die Einwirkung der Magnetpole auf die optischen Axen meine ganze Aufmerksamkeit auf kurze Zeit in Anspruch genommen hatten. Diese Versuche, denen ich die frühere Abhandlung gewidmet habe, waren durch die

Frage entstanden, worin der Magnetismus gewisser Pflanzentheile seinen Grund habe, und ob nicht vielleicht die Faserrichtung auf die Stellung, welche Pflanzentheile, an einem Coconfaden zwischen den beiden Magnetpolen aufgehängt, einnehmen. Einflus haben. Auf diese Frage zurückkommend, liess ich verschiedene Baumrinden schwingen, welche sich sämmtlich magnetisch zeigen, und gelangte hier, als ich insbesondere ein Stückchen Kirschbaumrinde von Rechtecksform, etwa 15mm lang und halb so breit, nahm, zu dem ganz unerwarteten Resultate, dass dasselbe, so aufgehängt, dass es, mit seiner Längenrichtung horizontal schwingend, zwischen den beiden möglichst genäherten Polspitzen noch eben frei sich bewegen konnte, sich aequatorial, wie ein diamagnetischer Körper; wenn aber die Pole weiter von einander entfernt, oder wenn dasselbe über die Linie der Pole gehoben oder unter dieselbe gesenkt wurde, sich axial, wie ein magnetischer Körper, einstellte. Es ist offenbar, dass in diesem Versuche, den ich mit verschiedenen Stückchen Kirschbaumrinde bei verschiedener Dimension und Faserrichtung wiederholte, zwei ganz distincte Kräfte fortwährend in Thätigkeit waren, und dass die eine, die magnetische, mit der Entfernung langsamer abnimmt, als die andere, die diamagnetische.

5) Aus dem vereinzelten Versuche der vorigen Nummer, den ich schon vor der Abfassung meiner früheren Abhandlung anstellte, schien es mir um so bedenklicher, allgemeine Schlüsse über Magnetismus und Diamagnetismus zu ziehen, als zu befürchten stand, dass, bei der complicirten Structur und chemischen Beschaffenheit der angewandten Substanz, irgend eine fremdartige unbekannte Ursache die beobachtete Erscheinung hervorgerusen haben möchte. Neue Versuche musten darüber entscheiden, ob alle Substanzen, die bei einem gewissen Abstande der Pole sich (mit schwacher Krast) magnetisch einstellen, bei größerer Annäherung der Pole sich diamagnetisch verhalten, und die nächste Ausgabe war, einsachere Substanzen zu finden, die sich in möglichst geringem Grade magnetisch zeine

Zu diesem Ende nahm ich Staniol, der sich (wahrscheinlich in Folge von beigemischtem Eisen) magnetisch verhielt, und schmolz es mit Wismuth zusammen. Bei gehörigem Verhältnis dieser Legirung (mehr Wismuth als Zinn), die ich in Papier zu einer dünnen Stange von etwa 15<sup>mm</sup> gofs, erreichte ich meinen Zweck. Die Stange verhielt sich gerade wie in dem-obigen Versuche das Stückchen Kirschbaumrinde, das heisst, sie stellte sich axial oder aequatorial, je nachdem die Polspitzen mehr oder weniger weit von einander abstanden. Ich ziehe hieraus den Schlus, dass wir es mit einem allgemeinen Gesetze, und nicht bloss mit einer einzelnen Erscheinung zu thun haben. Eine solche ist auch bereits von Hrn. De la Rive bei der Kohle beobachtet worden 1). Ich bemerke hierbei, dass, während Hr. Faraday die Kohle magnetisch gefunden hat, ich meinerseits sowohl die gewöhnliche Holzkohle als auch die für elektrische Versuche bereitete Buchsbaumkohle diamagnetisch gefunden habe, was keinesweges befremden kann, weil ein Minimum von beigemischtem Eisen, das schon aus dem Organismus herrühren kann, eine Kohle magnetisch machen muss, und es also, zwischen den von mir und Hrn. Faraday untersuchten Kohlen, auch solche geben wird, die sich wie die obige Legirung verhalten.

- 6) Ich halte hiernach für die vorläufig am meisten be-
- 1) Im Juniheste der Bibliothéque universelle, p. 171, wird meine erste Notiz über die Beziehung des Magnetismus zu den optischen Axen, wie sie, aus einem Briese an Hrn. Arago vom 14. Juni, in den Comptes rendus abgedruckt ist, mitgetheilt, und dann fügt ihr Hr. De la Rive die nachsolgende Note bei.

J'ai fait comme M. Plücker un grand nombre d'expériences sur l'action de l'aimant sur les corps. Je m'en permettrai d'en signaler ici une, qui m'a donné un résultat du même genre que ceux qu'a obtenu M. Plücker; elle est relative à l'action de l'électro-aimant sur le charbon, corps que j'ai trouvé être tantôt magnétique tantôt diamagnétique suivant son état moléculaire et quelquefois aussi suivant sa distance des poles de l'aimant.

Diese Note ist die Veranlassung, dass ich jetzt schon, in dem gegenwärtigen kurzen Aussatze, einen Gegenstand behandle, den ich später, im Zusammenhange mit anderen, zu discutiren die Absicht hatte. gründete Hypothese, dass die magnetischen und diamagnetischen Kräfte neben einander bestehen, und dass, weil die erstere dieser Kräfte langsamer mit der Entfernung von den Polen des Magneten abnimmt, als letstere, derselbe Körper sich nach Umständen einmal wie ein magnetischer, das andere Mal wie ein diamagnetischer Körper verhalten kann.

An das Vorstehende knüpfen sich mehrere Fragen an, die, in theoretischer Hinsicht, von Wichtigkeit sind, und neue Gesichtspunkte eröffnen.

Zuvörderst ist eine von Hrn. Faraday aus seinen Beobachtungen gezogene Folgerung widerlegt, und dagegen bewiesen, dass es nicht möglich ist, durch Mischung entgegengesetzt sich verhaltender Substanzen eine solche darzustellen, die, in Beziehung auf Magnetismus und Diamagnetismus, überhaupt indifferent ist.

Aus den gewonnenen Resultaten scheint ferner nothwendig zu folgen, dass derselbe Körper, etwa in der Form einer Kugel, in kleinerer und größerer Entfernung von einem Magnetpole, ihrer ganzen Masse nach, einmal abgestoßen, das andere Mal angezogen werden kann; dass ferner eine kleinere und eine größere Kugel, aus derselben Substanz geformt und beide Mal an einen Magnetpol angelegt, bezüglich abgestoßen und angezogen werden können.

7) Unsicherer möchte die Antwort auf die nachstehenden Fragen ausfallen.

Läst sich das Verhalten jedes diamagnetischen Körpers, bei zunehmender Stärke des Magneten, durch die Vergröserung der Entfernung in ein magnetisches Verhalten umwandeln? Dann würde es in einer gewissen Entfernung keinen diamagnetischen Körper im Sinne des Hrn. Faraday mehr geben. Ist es hiernach nicht wahrscheinlich, dass wenn wir je durch eine feinere Aufhängungsweise es dahin bringen sollten, dass alle Körper in Folge des Erdmagnetismus sich richteten, wie sie es in Folge eines nur mäsig starken Magneten in der einen oder andern Weise thun, diese Richtung immer nur die eines magnetischen Körpers seyn würde? Wie weit können wir andererseits auch bei

stärker magnetischen Substanzen, indem wir den Mittelpunkt der Wirkung dem Polende möglichst nahe bringen und die Substanz in kleinen Fragmenten anwenden, die magnetische Wirkung schwächen oder dieselbe in die diamagnetische umkehren?

Ist es nothwendig, dass eine Substanz, wenn sie einmal sich magnetisch, das andere Mal sich diamagnetisch verhalten soll, eine Mischung von magnetischen und diamagnetischen Substanzen ist? Oder kann, was mir nach meiner theoretischen Auffassung einstweilen noch wahrscheinlich vorkommt, auch ein einfacher Körper sich eben so verhalten? Ich halte die directe Beantwortung dieser Frage auf experimentalem Wege vorläufig für nicht möglich, weil die Gewissheit wohl nicht zu erlangen seyn möchte, dass solche einfache Körper, die die magnetische und diamagnetische Beschaffenheit, nach Hrn. Faraday, in geringem Grade zeigen, wirklich chemisch rein sind.

- 8) Wenn wir die in der gegenwärtigen Abhandlung beschriebenen Beobachtungen mit denjenigen, die ich in meiner vorigen Abhandlung beschrieben habe, in Verbindung bringen, so ergiebt sich, dafs von der dreifachen Wirkung die von den Polen eines Magneten ausgeht, nämlich:
  - 1) der magnetischen Wirkung im engeren Sinne,
  - 2) der von Hrn. Faraday entdeckten diamagnetischen Wirkung,
  - 3) der auf die optischen Axen der Krystalle stattfindenden Wirkung (und der ihr wahrscheinlich entsprechenden, welche die Drehung der Polarisationsebene hervorbringt) '), die zweite rascher mit der Entfernung abnimmt als die erste, und die erste rascher als die dritte.

<sup>9)</sup> Bei der Durchsicht der vorstehenden Abhandlung kam mir die Vermuthung (wobei die Schlusweise am Ende

<sup>1)</sup> Die anscheinend gleiche Beleuchtung respective gleiche Färbung des ganzen Gesichtsseldes nach der Drehung der Polarisationsebene in den Versuchen des Hrn. Faraday beweist, dass die hier beobachtete VVirkung nicht sehr rasch mit der Entscruung abnimmt.

- der 5. Nummer im Allgemeinen ihre Richtigkeit behält), dass Hr. Faraday die Kohle deshalb magnetisch, und ich die Kohle deshalb diamagnetisch gefunden habe, weil er dieselbe bei größerer und ich bei kleinerer Entfernung der Pole schwingen ließ. Ueberdieß erschien es mir wünschenswerth, das allgemeine Resultat der 6. Nummer durch neue Beobachtungen zu bestätigen. Darum stellte ich noch die folgenden Versuche an, wobei ich wieder in der, in der früheren Abhandlung beschriebenen Weise verfuhr, aber zehn schwach geladene Grove'sche statt der früheren fünf nahm.
- 10) Zuvörderst fand ich meine Vermuthung vollkommen bestätigt; ich versuchte nach einander vier verschiedene Stückchen Kohle, die sämmtlich sich ganz übereinstimmend verhielten, und je nachdem die Entfernung der Polenden größer oder kleiner war sich magnetisch oder diamagnetisch einstellten. Ich will nur einen Versuch detailliren. Eines dieser Kohlenstückchen (gewöhnliche Holzkohle) war cylindrisch, ungefähr 14mm lang und 6mm dick. Bei einer Entfernung der Polspitzen von 17mm stellte es sich aequatorial ein, wurde es aber um 24mm über die Linie der Polspitzen gehoben, ging die aequatoriale Lage in die axiale Lage über, in welcher es auch noch bei einer Erhebung von 54<sup>mm</sup> entschieden festgehalten wurde. Wurden ferner die beiden Polspitzen bis auf 55mm von einander entfernt. so stellte es sich, in der Mitte zwischen beiden aufgehängt, axial, aber in einem Drittel der Entfernung aufgehängt, aequatorial. Die letzte Beobachtung, dass derselbe Körper bei derselben Entfernung der Polspitzen an verschiedenen Stellen dieser Entfernung sich einmal wie ein magnetischer, das andere Mal wie ein diamagnetischer Körper verhält, konnten wir aus unserer Auffassungweise vorhersagen.
- 11) Ein Stückchen trocknes Apfelbaumholz und zwei nach verschiedener Richtung geschnittene Stückchen Tannenholz zeigten sich zwischen den bis auf 17<sup>mm</sup> genäherten Polspitzen stärker diamagnetisch als die Kohle, stellten sich aber bei einer Erhebung entschieden, obwohl schwach magnetisch ein.

Ein cylindrisches Stückehen Meliszucker, 19<sup>---</sup> lang und '8<sup>---</sup> dick, zeigte den Uebergang von der aequatorialen Lage in die axiale recht gut.

12) Ein frischer vorjähriger Schuss eines Mandelbaums, 15<sup>mm</sup> lang, verhielt sich bei einer Entfernung der Polspitzen von 16<sup>mm</sup> diamagnetisch, und blieb es bei jeder Erhebung; die ganze Abschälung desselben verhielt sich ebenfalls diamagnetisch, warf sich aber, bei einer Erhebung von 24<sup>mm</sup>, in die magnetische Lage herum.

Ein vorjähriger Schuss einer Cypresse, 16<sup>mm</sup> lang, verhielt sich bei jeder Erhebung diamagnetisch, eben so die ganze Abschälung. Die äusserste braune Rinde allein war aber, so lange sie frei zwischen den beiden Polspitzen schwingen konnte, entschieden magnetisch '). Wenn man die Polspitzen bis auf 6 bis 7<sup>mm</sup> einander annäherte, und das Stückchen Rinde dazwischen brachte, richtete es sich sehr stark diamagnetisch, und wurde sogar aus der Linie der Polspitzen herausgeworfen. Um 4 bis 5<sup>mm</sup> gehoben, stellte es sich wieder magnetisch.

13) In einem Hühnerei findet sich nur in der weißen Haut, welche die Schaale inwendig bekleidet, Magnetismus. Ein Stückchen dieser Haut verhielt sich zwischen den Polspitzen ebenfalls je nach der Entfernung diamagnetisch oder magnetisch <sup>2</sup>).

Bonn, den 8. September 1847.

1) Ein allgemeines Resultat, zu dem ich gleich zu Anfang meiner Experimental-Untersuchungen gelangt bin, das ich hier aber nur andeuten kann, besteht darin, dass die äußerste Rinde aller Pflanzen magnetisch ist. — Alle derartigen Versuche, die ohne Kenutniss der im gegenwärtigen Aufsatze mitgetheilten Resultate angestellt worden sind, müssen, ohne dass die allgemeinen Folgerungen ihre Richtigkeit verloren hätten, im Einzelnen nothwendig unbestimmt und ungenau seyn, und bedürsen einer VViederholung unter dem neuen Gesichtspunkte.

2) Um die oben beschriebenen Resultate mit Sicherheit zu erhalten, ist es unerlässlich, und zwar um so mehr, je leichter der ausgehängte Körper ist, diesem weder mit eisernen Instrumenten die gewünschte Form zu geben (ich bediene mich dazu zuletzt immer des Glases), noch auch denselben mit den Fingern anzusassen, wenn man mit diesen vorher Eisen berührt und sie nicht wieder abgewaschen hat. Ein mit einer Eisenseile behandeltes Stück trockner Holzkohle war unter allen Verhältnissen mag-

netisch.

# VI. Beobachtung der weißen Nebensonnen auf dem durch die Sonne gehenden Horizontalkreise; von J. G. Galle.

Am 12. März 1846 hatte ich hier zu Berlin Gelegenheit, bei einer ziemlich ausgebildeten Erscheinung von Ringen und Nebensonnen, die auf dem weißen Horizontalkreise zuweilen wahrgenommenen weißen Nebensonnen zu beobachten, welche sich zwischen den gewöhnlichen farbigen Nebensonnen und der Gegensonne befinden. Das Phänomen währte etwa 1 Stunde von 103 bis 113 Uhr Vormit-Besonders lebhaft waren die gewöhnlichen farbigen Nebensonnen. Der zugehörige Ring von 22° Halbmesser war nur in der oberen Hälfte sichtbar, wo sich auch der obere Berührungsbogen zeigte, der (für 11h 18') fast geradlinig war. Um 113h, we die übrigen Theile des Phänomens fast verschwunden waren, war auch der untere Berührungsbogen sichtbar, jedoch nur als eine formlose, unbestimmt blendende Helligkeit. Von den Nebensonnen ab zog sich nach Norden um den ganzen Himmel herum der weisse Horizontalkreis, an verschiedenen Stellen die Helligkeit wechselnd, auch theilweis verschwindend und wieder entstehend. Auf demselben standen die weißen Nebensonnen, verwaschene weißliche Flecken, die Helligkeit häufig wechselnd oder ganz verschwindend. Eine Gegensonne war nicht bemerkbar. Von dem Ringe von 47° war ebenfalls nichts zu bemerken.

Die Messung der weißen Nebensonnen wurde so ausgeführt, daß der Abstand der vertical unter denselben liegenden terrestrischen Objecte von den genau in West und Ost liegenden Objecten gemessen wurde, ein zwar wenig scharfes Verfahren, das jedoch befriedigende Resultat lieferte, und einen größeren Fehler als 1° im Endresultate nicht erwarten läßt. Es wird daher die Mittheilung dieser Messungen um so mehr gerechtfertigt erscheinen, da

über diesen Gegenstand bis jetzt nur ganz ungewisse Angaben vorhanden sind. Die Originalbeobachtungen und die daraus hergeleiteten Azimutalabstände von der Sonne sind folgende:

	Azimutalab westl. Nebens. v. VVestpunkt.	östl. Nebens.	westliche	von der Sonne: östliche Nebensonne.
10 <sup>b</sup> 54'	80		120° 35′	
11 0	10	1	120 49	
	1 20	50°	120 70	120° 21′
11 4 11 7	1	49		120 15
11 8	11		119 28	
11 10	ł	48	_	120 7
11 13	ł	47½ 48		120 29
11 15	Į.	48		121 35
11 17	131	l i	119 20	
		Mittel	120° 3′	120° 33′
C	ollim. Fehler	des Octanten	_ 6	- 6
		-	119° 57′	120° 27'

Demnach war im Mittel für 11<sup>h</sup> 8' m. Zeit bei 32° 38' Sonnenhöhe der Azimutalabstand der weißen Nebensonne = 120° 12', oder der Abstand von der Sonne in Bogen des größten Kreises = 93° 47'. Eine merkliche Aenderung des Abstandes war, wie man sieht, während der Dauer der Beobachtungen nicht zu bemerken. Die bisher darüber versuchten Theorien erweisen sich nach dieser Messung als ungenügend.

# I. Ueber das Dellmann'sche Elektrometer; von R. Kohlrausch in Rinteln.

#### §. 1.

Das Bedürfniss, geringe Spuren von Reibungselektricität nicht nur nachweisen zu können, sondern selbst der Dichtigkeit nach zu bestimmen, hat mehrfach die Bestrebungen der Physiker dahin geleitet, Instrumente zu construiren, welche mit der Sicherheit der Coulomb'schen Drehwaage eine grösere Empfindlichkeit verbänden. Peltier 1), Oersted 2), Dellmann 3) und Romershausen 4) haben solche Instrumente bekannt gemacht. Alle kommen darin überein, das ein sehr beweglicher horizontaler Hebel von einem neben ihm befindlichen, feststehenden und ebenfalls horizontalen Arme nach Mittheilung der Elektricität in horizontaler Drehung abgestoßen wird, - daß dieser Abstoßung eine andere, mit der Größe des Ausschlagswinkels wachsende Kraft entgegenwirkt, - und dass endlich aus der Größe dieses Winkels auf die Quantität der mitgetheilten Elektricität geschlossen werden soll.

Bei Peltier ruht der bewegliche Hebel auf einer Spitze, und nur auf den einen Arm wirkt die abstossende Kraft, da der andere kurz ist und ein Gegengewicht trägt; als Gegenkraft ist die Richtkraft eines kleinen Magneten benutzt, welcher an diesem Hebel angebracht ist.

Oersted verändert dieses Elektrometer ein Weniges.

- 1) Annales de chim., Tom. LXII, p. 422.
- 2) Poggendorff's Annalen, Bd. 53, S. 612.
- Ebendaselbst, Bd. 55, S. 301; Bd. 18, S. 49; Programm des Gymnasiums zu Kreuznach vom Jahre 1842.
- 4) Poggendorff's Annalen, Bd. 69, S. 71. Poggendorff's Annal. Bd. LXXII.

Der metallene Hebel hängt bei ihm an einem Coconfaden, trägt ebenfalls einen schwachen Magneten, wird aber nicht von einem horizontalen festen Drahte abgestoßen, sondern von den Enden eines bogenförmig gekrümmten Metallbügels, dessen Ebene vertical gestellt ist. Hier wird freilich auf beide Arme des Hebels in gleichem Sinne abstoßend gewirkt, dagegen fällt die Wirkung der Elektricität in dem oberen Theile des Bügels fast ganz weg. Außerdem hat man es mit zwei Gegenkräften zu thun, der Richtkraft des Magneten und der Torsionskraft des Coconfadens.

Dellmann hat eine glückliche Veränderung mit dem Oersted'schen Elektrometer vorgenommen, indem er statt des abstossenden Metallbügels einen horizontalen Metallstreisen anbringt, den beweglichen Hebel aber in der Mitte mit einem Bügel versieht, so dass seine Arme auf den bei den Seiten dieses Streisens schweben und sich der Länge nach anlegen können. Den Magnèten lässt er weg, und bedient sich zum Maasse der Abstossung bloss der Torsionskraft des Coconfadens 1).

Romershausen giebt, abgesehen von den Vorrichtungen zum Auffangen der Luftelektricität, zu deren Beobachtung er das Elektrometer aufstellt, im Wesentlichen nur das Dellmann'sche Instrument. Statt des unpractischen Bügels im beweglichen Hebel ist dieser bei ihm gerade, und senkt sich in einen Ausschnitt des festen horizontalen Streifchens.

Die letzteren drei Instrumente sind, so weit bisher ihre Theorie gegeben ist, blosse Elektroskope. Dellmann hat die Hoffnung, das seinige zu quantitativen Bestimmungen brauchbar zu machen, in dem citirten Programme ausgesprochen, bis jetzt indessen, so viel mir bekannt geworden ist, darüber noch keine weiteren Mittheilungen veröffentlicht. Da nun sein Instrument, nach meinen Erfahrun-

<sup>1)</sup> Eine besondere Empfiadlichkeit giebt er dem Instrumente durch seinen sogenannten Querdraht. Da indessen in diesem Aufsatze zunächst von dieser Einrichtung keine Rede seyn wird, so unterlasse ich es, desselben hier weiter zu erwähnen.

gen, eines hohen Grades der Vervollkommnung fähig ist, und dann eine ungemeine Bequemlichkeit im Gebrauche verstattet, so ist es viclleicht für die Elektrometrie von einigem Nutzen, die Theorie dieses Instruments zu geben und die bei seiner Vervollkommnung gemachten Erfahrungen mitzutheilen, zumal diese Erfahrungen für diejenigen Instrumente, bei welchen durch die Torsion eines Fadens eine sehr geringe abstoßende oder anziehende Kraft gemessen werden soll, von einigem Interesse seyn möchten.

#### §. 2. Beschreibung des Apparates.

Einiger Namen wegen, welche im Folgenden öfters gebraucht werden müssen, ist es nöthig, den schon mehrfach beschriebenen Apparat abermals kurz zu beschreiben; auch hat der von mir angewendete einige besondere Einrichtungen, ohne deren vorhergegangene Angabe ich in Verlegenheit kommen würde, mich kurz auszudrücken.

Auf Tafel V, Fig. 1 befindet sich eine Abbildung in halber Größe.

- 1) a, a ist ein dünnes Metallstreifchen (Silber) mit zwei kleinen Füßen auf den Schelllacksäulen b, b befestigt, welche ihrerseits vom Glasrohre c, c getragen werden. Dieses Rohr läßt sich durch den außen befindlichen Hebel d, d heben und senken, doch ist diese Bewegung durch die Stellschrauben e und f in bestimmte Gränzen einzuschließen. Damit bei diesem Heben und Senken keine Elektricität erregt werde, steckt das Rohr c in einem andern Glasrohre, welches in eine fest mit dem Gehäuse verbundene Messinghülse eingekittet ist. Es muß sehr genau in ihm passen, damit die äußere Luft von der inneren geschieden ist. Durch eine besondere Vorrichtung t ist jede seitliche Drehung des Streischens bei seinen Bewegungen vermieden.
- 2) In dem Glasrohre c lässt sich ein zweites Glasröhrchen h (durch einen ähnlichen, in der Figur 1 aber nicht gezeichneten Hebel, welcher die in Charnieren beweglichen Drähte g, g fasst) auf und nieder bewegen. Dieses

Röhrchen trägt den Zuleitungsdraht m, m. Derselbe ist in den Enden des Glasrohrs mit möglichst wenig Schelllack festgekittet, so dass er dessen Wände nicht berührt, läust oben in eine federnde Spirale aus, unten in ein Knöpschen. Wird er durch seinen Hebel gehoben, so drückt sich die Spirale an das Streischen, welches zu dem Ende unten eine kleine Scheibe trägt; wird er gesenkt, so ist das Streischen isolirt. Auch hier ist die Bewegung durch Stellschrauben in bestimmte Gränzen einzuschließen; das obere Ende der Spirale steht bei der niedrigsten Stellung einige Linien vom Streischen ab.

- 3) An dem, unten in einen Schelllackfaden auslaufenden, Glasfaden i hängt ein feiner, gerader metallener Waagebalken. Er senkt sich mit seiner Mitte in einen Ausschnitt des Streifchens, so dass er, da die beiden Arme des letzteren demgemäs (Taf. V, Fig. 2) ausgebogen sind, au diese Arme mit seinen beiden Hälften sich der Länge nach anlegen kann. Von dem Boden des Ausschnitts im Streifchen steht der Waagebalken etwa 0,1 bis 0,2 Linien ab, wenn das Streifchen gesenkt ist; wird es gehoben, so berührt es die Mitte des Waagebalkens.
- 4) Ein getheilter Kreis k, k befindet sich unter dem Streifchen, und ist so gestellt, dass der Durchmesser, welcher den Nullpunkt trifft, genau mit der Richtung des Streifchens übereinstimmt. Da das ganze Gehäuse, worin diese Theile eingeschlossen sind, zur Verminderung der Luftströmungen, aus dickem Metall besteht, und nur ein Deckel aus Spiegelglas l, l das zur Aufnahme des Glasfadens bestimmte Glasrohr trägt, so muß der Winkel, unter welchem sich Waagebalken und Streifchen kreuzen, von oben abgelesen werden. Die Genauigkeit, mit welcher dieses durch Hülfe eines mit einer Marke versehenen schwach convexen Glases q und eines beweglichen Diopters o geschieht, reicht bis auf mindestens 0,2 Grad oder 12 Minuten.
- 5) Das Instrument steht mit 3 Stellschrauben s, von de-

nen nur eine gezeichnet ist, auf einem massiven eisernen Gestelle, Fig. 3, Taf. V. An diesem sind mit Charnieren zwei Hebel befestigt, durch welche die zur Bewegung der Glasröhrchen bestimmten Hebel dauernd, ohne also die Hände zu beschäftigen, herabgedrückt werden können. Eben so trägt das Gestell einen in einem Charniere beweglichen Draht, welcher zur Entladung an den Zuleitungsdraht m gelegt werden kann.

6) Der Glassaden, an welchem der Waagebalken hängt, wird oben von einer Vorrichtung wie bei der Coulombschen Drehwaage getragen. Zunächst ist er in der Axe eines dicken Stahldrahtes n besestigt, welcher seinerseits den Zeiger z trägt. Dieser Zeiger sitzt so auf seinem Träger, dass er mit der Richtung des Waagebalkens genau übereinstimmt, wenn auf diesen keine Krast drehend wirkt (§. 20). Der unter dem Zeiger angebrachte getheilte Kreis p ist zu dem unteren Kreise k, k symmetrisch gestellt, so dass die gleichen Zahlen gerade übereinander liegen. Stellt man also den Zeiger auf Null, so muss sich der Waagebalken an das Streischen ohne Torsion anlegen.

### §. 3. Gebrauch des Apparats.

Man kann den Apparat genau wie die Coulomb'sche Drehwaage gebrauchen; folgender Gebrauch ist aber der bequemste.

- 1) Man stellt den Waagebalken rechtwinklig zum Streifchen, indem man den Zeiger auf 90° dreht (wobei es auf 5° Ungenauigkeit nicht ankommt), hebt Streifchen und Zuleitungsdraht, und theilt letzterem Elektricität mit. Da die drei Körperchen jetzt in (metallischer) Berührung sind, verbreitet sich die Elektricität auf ihnen.
- 2) Man hebt diese Berührung auf, indem man zuerst den Zuleitungsdraht und dann das Streifchen senkt. An die äußere Luft kann jetzt von dem Streifchen und Waagebalken keine Elektricität übergehen, so daß der Elek-

- tricitätsverlust nur in der durch Schwefelsäure getrockneten Luft des Apparates stattfindet ').
- 3) Jetzt stellt man den Zeiger auf Null, und bekommt nach kurzem Schwanken des Waagebalkens einen bestimmten Winkel zwischen diesem und dem Streifchen, welcher der Ausschlagswinkel heißen mag. Aus besonderen Gründen verringert sich durch den Elektricitätsverlust dieser Winkel im Zeitraum von einer Stunde erst um 6 bis 8 Grad, so daß also, da er eine Minute nach Mittheilung der Elektricität abgelesen werden kann, der durch den Verlust hervorgebrachte Fehler innerhalb der sonstigen und nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehler fällt.
- 4) Da Luftströmungen im Innern des Apparats immer zu vermuthen sind, erfordert der Ausschlagswinkel eine Correction. Man entladet zu dem Ende den Apparat, indem man das Streifchen hebt und an den ebenfalls gehobenen Zuleitungsdraht den im §. 2, 5 erwähnten Entladungsdraht legt. Nach 1 bis 2 Minuten (je nach der Spannung der mitgetheilten Elektricität) senkt man das Streifchen wieder, stellt durch Regulirung der Torsion den Waagebalken ungefähr auf den vorigen Ausschlagswinkel, und entnimmt aus der Differenz zwischen seinem Stande und dem des Zeigers z die Drehungsgröße des Luftstroms.
- 5) Nachdem durch den Gebrauch der Tabelle III (§. 10) der Ausschlagswinkel von dem Einflusse der Luftströmung befreit ist, entnimmt man den elektrischen Werth für denselben aus der Tabelle II (§. 9). Die ganze Procedur ist in 3 bis 4 Minuten beendigt.
- 6) Zur Prüfung der Art der Elektricität hebt man nach der Bestimmung des Ausschlagswinkels den Zuleitungsdraht bis zur Berührung mit dem Streifchen, und nähert von unten allmälig eine schwach elektrisirte Lackstange oder Zinkscheibe. Je nach der Art der Elektricität wird sich

<sup>1)</sup> Die Säure befindet sich in dem ringsormigen slachen Glasgesässe r. r.

nun der Ausschlagswinkel vergrößern oder verkleinern u. s. w.

Anmerkung. Der Waagebalken wird hauptsächlich deshalb bei der Mittheilung der Elektricität rechtwinklig zum Streifchen gestellt, weil diess die günstigste Stellung für eine möglichst große Aufnahme der dargebotenen Elektricität ist. Bei dieser Stellung geht, wenn man z. B. den Pol einer galvanischen Säule mit dem Zuleitungsdraht verbindet, ein 53 Mal so großes Quantum in meinen Apparat über, als wenn der Waagebalken der Länge nach am Streifchen anliegt, womit natürlich die Empfindlichkeit, d. h. der Ausschlagswinkel, wächst. Aber noch ein anderer Grund ist vorhanden, weshalb es nicht gut ist, den Waagebalken während der Elektricitätsmittheilung an das Streifchen anzulegen. Seine Enden adhäriren immer mehr oder weniger an dem Streifchen, so dass selbst die Abstossung geringer elektrischer Spannung nicht hinreicht die Körper zu trennen. Wendet man aber etwas dichtere Elektricität an. so ereignet es sich häufig, dass eines der Enden nach der Mittheilung los lässt, während das andere noch haftet. wird das freie Ende, wie das bei einem langen Glasfaden und dem geringen Gewichte des Waagebalkens leicht erklärlich ist, etwas zur Seite gedrängt, und somit nimmt das ganze System der Körper mehr von der mitgetheilten Elektricität auf, als sonst geschehen würde. Ereignet es sich gar, dass durch die Heftigkeit der elektrischen Abstossung der Waagebalken an beiden Enden abgestossen ist, bevor man den Ueberträger von dem Zuleitungsdrahte entfernt hat, so tritt noch mehr Elektricität in das Streifchen, und der Ausschlagswinkel wird noch größer. Die hieraus entstehenden Fehlerquellen werden bei der oben bezeichneten Art zu experimentiren vermieden. Nicht nur die Erfahrung, sondern auch ein Blick auf die weiter unten zu erklärende Tabelle I (§. 8) lehren, dass die genaue Stellung des Waagebalkens auf 90°, während man die Elektricität mittheilt, überflüssig sey.

# §. 4. Vergleichung des Apparats mit der Coulomb'schen Drehwaage.

Es wäre thöricht ein neues Instrument einführen zu wollen, so lange ein anderes verbreitet ist, welches dieselben Dienste leistet. Um also die lange Monographie des Dellmann'schen Apparats zu rechtfertigen, vergleiche ich ihn rücksichtlich der Empfidlichkeit und Sicherheit mit der Coulomb'schen Drehwaage, und bemerke zum Voraus, das beide Instrumente ihren eigenthümlichen Wirkungskreis haben, aufserhalb dessen das eine die Dienste des anderen gar nicht oder nur kümmerlich versehen kann.

Da es in unserer Macht steht, durch Verlängerung des Fadens, an welchem der Hebel einer Coulomb'schen Drehwaage hängt, die Torsionskraft beliebig zu verringern, so scheint es, als könnten wir die Empfindlichkeit derselben beliebig steigern. Die Praxis zieht hier aber ziemlich bestimmte Gränzen durch den Umstand, dass weder das Gewicht des Hebels noch seine Obersläche in jedem beliebigen Verhältnisse zu der Torsionskraft des Fadens stehen können. Ist bei ganz feinem Faden das Gewicht des Hebels so bedeutend, dass seine durch die Torsionsregulirungen hervorgebrachte Bewegung rücksichtlich ihrer Größe den Widerstand der Luft um ein Bedeutendes überwiegt. so werden endlose Schwankungen entstehen, welche der Beobachtung hinderlich sind. Diess hat man jedoch bei der Anwendung eines dünnen Scheibchens am Ende des Hebels so leicht nicht zu befürchten; es tritt vielmehr bei zu geringer Torsionskraft des Fadens gewöhnlich der Fall ein, dass der Widerstand der Luft gegen die Bewegung so bedeutend wird, dass der Hebel nur höchst schwierig und langsam den Torsionsveränderungen folgt. Dadurch wird es dann sehr lästig, ihn vor der Mittheilung der Elektricität auf einen bestimmten Stand zu bringen, und diesen Stand nachher durch die Regulirung der Torsion wieder zu erreichen. Ausnehmend erschwert und unsicher gemacht wird diess aber durch folgenden Umstand.

Je geringer die Torsionskraft des Fadens genommen wird, d. h. je kleinere abstofsende Kräfte wir messen wollen, in ein desto größeres Verhältnis zu ihnen tritt die drehende Kraft der im Innern des geschlossenen Gefässes fast unabweislich circulirenden Luftströmungen. Coulomb'schen Drehwaage bieten der Schelllackhebel und die an seinem Ende angebrachte Scheibe oder Kugel, auch wenn sie im zartesten Maassstabe ausgeführt sind, dem Winde immer eine ziemlich bedeutende Fläche dar, so dass es wohl zu begreifen ist, wie der Hebel eines solchen Instruments, wenn man fortfahren wollte die Torsionskraft des Fadens immer mehr zu verringern, zuletzt eine recht brauchbare Windfahne wird, zu elektrischen Messungen aber nicht mehr geeignet erscheint. Die beständigen Veränderungen in der Stärke des Luftstroms lassen nämlich einen solchen Hebel, wie ich mich oft zu überzeugen Gelegenheit hatte, nie zur Ruhe kommen, so dass schon die Körperwärme des Beobachters zu bedeutenden Schwankungen Veranlassung wird. Nun kann man freilich durch mancherlei Schutzmittel (§. 22) den Einfluss der Luftbewegung schwächen, doch haben auch diese Mittel ihre Gränze, und die besten reichen nicht aus, ihn ganz zu entfernen.

Somit ist es wohl klar, dass die Empfindlichkeit der Coulomb'schen Drehwaage an bestimmte Gränzen gebunden Ueberschreiten wir diese Gränzen, nehmen wir zu große Scheibchen, um ein größeres Elektricitätsquantum in Thätigkeit zu setzen, oder bedienen wir uns eines zu langen und feinen Fadens, so erfordert die Beobachtung nicht nur eine unverhältnismässige Zeit, wegen der äußerst langsamen Bewegung des Hebels, sondern leidet auch durch die Veränderlichkeit der Luftströmung sehr an Genauigkeit. Beim Dellmann'schen Apparate stellt sich in dieser Beziehung ein weit günstigeres Resultat. Auf den feinen und an beiden Armen ganz gleichen Waagebalken wirken die Luftströmungen bei weitem weniger, und der Widerstand der Luft gegen seine Bewegungen wird so klein, dass er eine schlanke Folgsamkeit gegen geringe Torsionsveränderungen zeigen kann.

Vergleichen wir nun beide Apparate rücksichtlich ihrer Empfindlicheit, so zeigt eine einfache Betrachtung ihrer Einrichtung, dass man, wenn die Elektricitätsquelle reich, die Spannung der Elektricität aber sehr gering ist, des Dellmann'schen Apparats sich bedienen muß, daß aber die Coulomb'sche Drehwaage bessere Dienste leisten wird, wenn die Quelle arm, aber von nicht unbedeutender Spannung ist.

Um hierüber einige vergleichende Zahlen zu erhalten, verwandelte ich einen schon länger gebrauchten Dellmann'schen Apparat, nachdem ich das Streifchen herausgenommen, in eine Coulomb'sche Drehwaage. An demselben Glasfaden, welcher den Waagebalken vorher getrag enhatte, 21 Zoll lang und so fein war, dass er sich, wenn man einen Knoten in ihn zu schlingen versuchte, zu einem Kreise von 0,3 Linien Durchmesser zusammenziehen liefs, ohne zu brechen, befestigte ich einen Schelllackhebel von äußerster Feinheit, welcher an seinem anderthalb Zoll langen Arme ein kreisförmiges Silberblättchen von 23 Par. Lin. Durchmesser trug. Durch ein Loch in dem Glasdeckel ward das andere eben so große Scheibchen in den Apparat gebracht. Es befand sich an einer 2 Zoll langen Lackstange, die ihrerseits unter einer kleinen Glasplatte befestigt war, welche bei dem Versuche das Loch im Deckel bedeckte. Glasplatte war ein Holzstab gekittet, und mit solchen Vorrichtungen versehen, dass er immer wieder genau auf dieselbe Weise an einem Brette befestigt werden konnte, welches durch gute Charniere mit einem neben dem Apparate befindlichen schweren Klotze verbunden war. das Probescheibchen an dem Holzstabe frei gehandhabt und schnell wieder genau auf dieselbe Stelle in den Apparat gebracht werden. Ich beobachtete nun auf die gewöhnliche Weise, indem ich vor und nach der elektrischen Mittheilung den Abstand von 5 Grad zwischen den Scheibchen hervorbrachte, dabei aber noch die Vorsicht gebrauchte, genau zu beobachten, ob wirklich das herausgenommene Scheibchen genau seinen vorigen Platz wieder erhalten hatte.

Mit dieser Drehwaage und zugleich mit einem andern

Dellmann'schen Apparat, welcher früher mit dem jetzt zur Drehwaage umgewandelten zugleich benutzt, und rücksichtich der Empfindlichkeit oft verglichen worden war, stellte ch nun folgende Versuche an, bei deren Angabe ich noch emerke, dass die bei dem Dellmann'schen Apparate gegenenen Zahlen auf die Torsionskraft des in der Coulomb'chen Drehwaage befindlichen Glasfadens reducirt sind.

- .) Die Luftströmungen waren in der Coulomb'schen Drehwaage von ungefähr doppelt so großer Einwirkung als bei dem Dellmann'schen Apparat, jedoch immer noch erträglich, und bei den sehr günstigen Temperatur- und Strahlungsverhältnissen, unter welchen die Versuche angestellt wurden, bei weitem nicht so lästig als die langsame Bewegung des Hebels.
- ) Ward der Pol einer Säule von 48 Elementen, deren anderer Pol gut abgeleitet war, und welche (§. 12) eine sehr constante Spannung zeigte, mit dem Dellmann'schen Apparate verbunden, so ergab sich ein Ausschlagswinkel von 40°, so dass man, um den Waagebalken dem Streifchen auf 5° zu nähern, 287° Torsion hätte anwenden müssen. Als das Ende desselben ziemlich dünnen Polardrahts mit der Kante des Scheibchens der Coulomb'schen Drehwaage berührt wurde, ergab das Mittel der Versuche nur 18° Torsion.
- ) An dem Ende eines langen Stabes hing an einem Seidenfaden eine Messingkugel von 22 Linien Durchmesser, welche immer wieder mit genau demselben Elektricitätsquantum geladen werden konnte 1). Diese Ku-
- 1) Durch den Pol der Säule konnte dieses hier nicht geschehen, weil dessen schwache Spannung, wie oben im Verlause sich ergeben wird, für die Abstosung in der Coulomb'schen Drehwaage nicht ausreichte. Ich will aber hier eine Methode angeben, wie man einen größeren isolirten Leiter genauer als mit Hülse des gewöhnlichen Goldblattelektrometers bis zu einer bestimmten Spannung laden kann. Es dient dazu ebensalls der Dellmann'sche Apparat in etwas anderer Form. Man nimmt statt des Metallgehäuses ein cylindrisches Glas, und sührt durch dessen durchbohrte Seitenwand das Streischen ein, läst dieses aber außen etwa 2 Zoll vorragen. Das Streischen braucht dabei keinen Ausschnitt zu bekommen,

gel ward das eine Mal an den Zuleitungsdraht des Dellmann'schen Apparats gebracht, und die Torsion bestimmt, welche erforderlich war, den Waagebalken auf 5° zu stellen; das andere Mal ward sie mit der Kante der Scheibe der Coulomb'schen Drehwaage berührt und die Torsion gemessen, welche demselben Winkel entsprach. — Die abstoßende Kraft im Dellmann'schen Apparate erwies sich hierbei ungefähr 40 Mal so groß als bei der Coulomb'schen Drehwaage.

4) Von einem großen isolirten und elektrisirten Leiter ward mit der Scheibe der Drehwaage Elektricität an den Zuleitungsdraht des Dellmann'schen Apparats übertragen; dann ward nach abermaliger Berührung des Leiters die Scheibe in ihren Apparat gebracht. — Die abstoßende Kraft war jetzt in der Coulomb'schen Drehwaage größer, und verhielt sich zu der im anderen Apparate ungefähr wie 37: 1.

Die Gründe dieser Ergebnisse liegen nun wohl auf der

sondern man wendet einen Waagebalken an, welcher ein wenig gekrümmt ist und zum Visiren an den Enden kleine angeschmolzene Kügelchen trägt. Der getheilte Kreis ist auf das Glas rund herum mit dem Diamanten aufgeschnitten, doch genügen zur Noth auch einzelne Striche als Marken. Den Glassaden nimmt man so kurz und stark, dass die Lustströmungen keinen Einfluss mehr äußern. - Stellt man den Waagebalken in einem Winkel von etwa 10° zum Streifchen, und theilt diesem Elektricität mit, so wird er, wenn er oben nahe genug über dem Streifchen herläuft, durch die Vertheilung abgestossen, indem die entgegengesetzte Elektricität in der Nähe seiner Mitte gebunden wird, die gleichartige freie und an dem längeren Hebel wirkende abstossend das Uebergewicht Der Abstossungswinkel wächst nun mit der Spannungder mitgetheilten Elektricität. - Zu dem oben benannten Zwecke bringt man den isolirten größeren Leiter außen in Berührung mit dem Streischen, und kann, wenn man ein isolirtes, auf VVolle geriebenes Zinkscheibchen zum allmäligen Elektrisiren anwendet, ein etwa entstandenes Uebermaass aber mit kleinen isolirten Leitern entsernt, mit Leichtigkeit immer wieder denselben Abstossungswinkel hervorbringen. - Ich glaube, dass dieses Instrument einer bedeutenden Vervollkommunung fähig wäre, wenn man es als eigentliches Elektrometer einrichten und zu diesem Zwecke den VVaagebalken mit einem Spiegel nach Art der Magnetometer versehen wollte.

Hand. Der Dellmann'sche Apparat nimmt von einem ihm dargebotenen Elektricitätsquantum einen bei weitem größeren Theil in sich auf als das Scheibchen der Drehwaage. So geht z. B. von dem Quantum, welches sich auf der besprochenen Messingkugel von 22 Linien Durchmesser befindet, \(\frac{10}{18}\) in den bei diesen Versuchen benutzten Dellmann'schen Apparat über, während von dem übergegangenen Quantum \(\frac{10}{20}\), sich in dem Streischen nebst Waagebalken befinden, so das also, wenn wir für den Fus des Streischens ein Ungesähres in Abrechnung bringen, immerhin \(\frac{1}{6}\) bis \(\frac{1}{3}\) der gesammten, vorher auf der Kugel besindlichen, Elektricitätsmenge jetzt zur Abstossung des Waagebalkens verwendet wird.

Von dem Ende eines dünnen Polardrahtes konnte das Scheibchen der Drehwaage bei gleicher Spannung der Elektricität ein größeres Quantum ausnehmen als von der Kugel. Ward in letztere ein hervorragender Draht von einigen Zollen Länge gesteckt, so nahm auch von dessen Ende die Scheibe viel mehr auf als von der Fläche der Kugel.

Die vierte Erscheinung ist eben so klar. Das auf dem Scheibehen befindliche Quaptum ward in der Drehwaage auf vortheilhafte Weise zur Abstosung benutzt; berührte man aber mit dem Scheibehen den Dellmann'schen Apparat, so ging seine Elektricität freilich zum größten Theile in diesen über, hatte sich aber auf dem Zuleitungsdraht, dem Streifehen und dem Waagebalken, also über eine solche Fläche zu verbreiten, dass die Dichtigkeit der elektrischen Schicht außerordentlich gering werden muste.

Nach Art der Untersuchung, welche man anzustellen hat, wird man sich also des einen oder des anderen Instruments bedienen müssen. Kann man nur ganz kleine Ueberträger anwenden, so ist die Coulomb'sche Drehwaage weit empfindlicher, namentlich wenn man ihr Scheibchen direct als Ueberträger gebraucht; können aber, oder müssen vielleicht die Ueberträger von bedeutenderer Größe genommen werden, wie z. B. bei der Cavallo'schen Methode zur Messung der Lustelektricität, oder hat man es gar mit

unendlich reichen Quellen wenig intensiver Elektricität zu thun, z. B. mit Säulen, so leistet der Dellmann'sche Apparat noch vortreffliche Dienste, wenn die Coulomb'sche Drehwaage uns schon lange im Stiche gelassen hat.

§. 5.

I)ie Empfindlichkeit des Dellmann'schen Apparats wäre jedoch von keinem Belange, wenn das Instrument nicht eine vollkommene deutliche Sprache führte und in seinen Angaben eine hinreichende Sicherheit verspräche.

Rücksichtlich der Sprache leuchtet wohl ein, dass das Instrument gerade wie die Coulomb'sche Drehwaage gebraucht werden kann (§. 6). Diese Art zu experimentiren ist aber unbequem, und wir müssen die in §. 3 angegebene Beobachtungsweise vorziehen, bei welcher wir den Zeiger immer auf denselben Stand stellen, und aus der Größe des Ausschlagswinkels auf die Größe der mitgetheilten Elektricität schließen. Lässt in diesem Falle der Dellmann'sche Apparat auch nicht zu, dass aus rein theoretischen Principien eine Tabelle aufgestellt werde, aus welcher das zu jedem Winkel gehörige Elektricitätsquantum herauszulesen ist, wie dieses (auch allenfalls unter Berücksichtigung der Luftströmungen) bei der Coulomb'schen Drehwaage durchgeführt werden könnte, so lässt er doch (§. 9) eine solche Tabelle aus einigen Versuchen berechnen, welche unabhängig von dem Quantum der mitgetheilten Elektricität erscheinen. Diese Tabelle wird freilich für Instrumente, welche in der Gestalt von Streifchen und Waagebalken sehr verschieden sind, immer erst besonders berechnet werden müssen, für alle nach gleichen Dimensionen construirten aber dieselbe seyn.

Die Sicherheit in den Angaben des Instruments ist keine absolute, und nimmt ab, je geringer das mitgetheilte Elektricitätsquantum wird, doch bleibt sie, nach meinen Erfahrungen, nicht hinter der Sicherheit der Coulomb'schen Drehwaage zurück. Es wird zweckmäßig seyn, einige Resultate anzugeben.

Ich bediente mich zur Prüfung des Apparats einer Säule aus Zink, Kupfer und destillirtem Wasser, welche hinsicht-

lich der elektroskopischen Kraft am nicht abgeleiteten Pole sich außerordentlich constant zeigte (§. 12). Entweder ward nun der freie Pol durch einen langen Draht mit isolirender Handhabe mit dem Zuleitungsdraht verbunden, oder es ward in das letzte Gläschen ein isolirter langer Draht gestellt, und von dessen Ende durch die mehrfach erwähnte Messingkugel Elektricität an den Apparat übertragen. In beiden Fällen mußten sich die elektrischen Werthe, welche aus der Tabelle II (§. 11) entnommen wurden, wie die Anzahlen der angewendeten Elemente der Kette verhalten.

- 1) Der Pol der Säule ward mit dem Zuleitungsdrahte verbunden.
  - a) Den Grad der Schwankungen im Ausschlagswinkel, wenn dieselbe Messung wiederholt wird, sieht man aus folgenden Zahlen, welche bei 48 Elementen diesen Winkel in Graden ausdrücken: in 46,7 46,8 47 47. Die elektrischen Quantitäten, welche dem Apparat mitgetheilt waren, verhalten sich beim kleinsten und größten Winkel wie 548 zu 554, so daß also hier die größte Differenz glg der Quantität beträgt, oder etwas über die halbe Spannung am freien Pole eines einzigen Elements. Bei einer Säule von 24 Elementen zeigte sich die größte Schwankung ebenso.

Bediente ich mich der Coulomb'schen Drehwaage, indem ich mit der Kante des Scheibchens möglichst genau immer auf dieselbe Weise das Ende des Polardrahts berührte, so schwankten die Resultate zwischen 16° und 20° Torsion, ergaben also eine größte Differenz von ½ bis ¼ der zu prüfenden Spannung. Dieß ungünstige Resultat ist theilweise auf die Veränderlichkeit der Luftströmungen zu schieben, theilweise auf die Schwierigkeit, den Polardraht immer ganz genau auf dieselbe Weise zu berühren.

Die von Dellmann') vorgeschlagene Coulomb'sche

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, Bd. 53, S. 606.

Drehwaage, bei welcher das sonst bewegliche Scheibchen fest im Apparate steht und durch einen Zuleitungsdraht elektrisirt wird, prüfte ich ebenfalls, hatte jedoch den Zuleitungsdraht in der Art beweglich eingerichtet, dass er von dem Scheibchen, nachdem Elektricität mitgetheilt war, zur Verhinderung des Elektricitätsverlustes nach Außen, abgedreht werden konnte. In dieser Gestalt gab, mit dem Pole der Säule verbunden, das Instrument die ziemlich bedeutende Torsion von etwa 90° für den Abstand von 5° zwischen den Scheibchen, was nicht zu verwundern ist, wenn man bedenkt, dass hier der Zuleitungsdraht mit abstossend wirkt, und dass die beiden Scheibchen zusammen weit mehr Elektricität aufnehmen als ein einzelnes, sobald ihre Flächen bei der Berührung nicht ganz genau aneinanderliegen. Die Sicherheit der Messung war bei dieser Einrichtung ziemlich bedeutend, blieb aber doch noch hinter der des Dellmann'schen Apparats um das Dreifache zurück, indem bei einer gleichen Anzahl der Versuche der größte Fehler 30 der zu messenden Spannung betrug.

b) Wurde beim Dellmann'schen Apparat das Mittel aus den vier Messungen bei 48 Elementen genommen und eben so das bei 21, so lieferte die Tabelle die Zahlen 5,534 und 2,765, welche sich wie 48 zu 23,98, also fast genau wie die Anzahlen der angewendeten Elemente verhalten.

Anmerkung. Bei diesen Versuchen muß man dafür sorgen, daß die Säule nicht unmittelbar vorher mehr oder minder vollkommen geschlossen gewesen ist (§. 12). Dann muß man auch, wenn man genau gleiche Ausschläge bekommen will, auf die Zeit ihrer Verbindung mit dem Zuleitungsdrahte Rücksicht nehmen. Währt diese Zeit über 10 Secunden, so ist eine noch längere Dauer gleichgültig, berührt man aber den Zuleitungsdraht nur ein einziges Mal momentan, so wird der Ausschlagswinkel aus Gründen, welche weiter unten angeführt sind, durchschnittlich um etwa einen Grad zu klein.

2) Mittheilung bestimmter elektrischer Quantitäten durch Uebertragung mit der Kugel.

Es ist eine ziemlich schwierige Aufgabe, auf einem Ueberträger, z. B. der bezeichneten Kugel, immer genau dasselbe Elektricitätsquantum aufzuhäufen. Die Genauigkeit der oben (in der Note) angegebenen Methode reicht bei weitem nicht aus, wenn es darauf ankommt zu entscheiden, ob kleine Differenzen in den Resultaten der Messung wirklich allein auf das Instrument zu schieben sind. Ich bediente mich also lieber wieder der Elektricität der Säule, deren Spannung von Zeit zu Zeit an einem zweiten Instrumente in der vorsinnigen Weise geprüft und ganz constant befunden wurde, stiefs aber trotz dem auf Schwierigkeiten, welche ich hier aus dem Grunde anführe, weil ihre Ursache zur Erklärung einer bestimmten Unvollkommenheit des Apparats dienen wird.

Dass man mit der Kugel den Polardraht immer genau auf dieselbe Weise berühren müsse, weil sie bei einer mehr tangentialen Berührung weniger Elektricität aufnimmt als bei einer centralen (wo der verlängert gedachte Draht ihren Mittelpunkt schneidet); dass der Stab während der Elektrisirung immer dieselbe Lage zur Kugel haben müsse wegen der sonst veränderlichen Größe der Rückbindung; daß endlich bei der Berührung des Zuleitungsdrahts eine gleiche Rücksicht auf die Lage der Körper zu nehmen sey, ist wohl kaum nöthig zu bemerken; vielmehr jedoch kommt es auf die Art der Isolirung an. Ueber die Schwierigkeit derartiger Versuche hat sich Munck af Rosenschöld freilich bei Gelegenheit eines anderen Beispiels in seinen Untersuchungen über Vertheilung und Bindung der Elektricität ') ausgesprochen, und namentlich auf die »Rückwirkung « der Isolatoren bingewiesen, worunter gewiss die Einwirkung der auf dem Isolator vertheilten Elektricität verstanden werden soll.

Auf einer frischen Schelllackscheibe wird durch Annäherung eines elektrischen Körpers nur schwierig und in geringem Maasse die Elektricität vertheilt, mit großer Leich-

tigkeit aber auf dem Glase. In der kürzesten Zeit wird hier schon ein bedeutendes Quantum Elektricität gebunden, welches sich nach Entfernung der Ursache erst sehr allmä-In erhöhtem Grade zeigt sich die Erlig wieder verliert. scheinung, wenn das Glas nicht isolirt ist, doch tritt dann auch weit rascher der indifferente Zustand wieder ein. Hält man mit feuchten Fingern eine von Staub gereinigte Glastafel von einigen Quadratzollen an einer der Ecken, und nähert ihr eine auf Wolle geriebene, also schwach + elektrische Zinkscheibe bis auf 1 Zoll nur eine Secunde lang, so giebt jetzt die Tasel, einerlei mit welcher Seite, über den Knopf eines Säulenelektroskops gehalten, einen starken negativen Ausschlag, dessen letzte Spuren sich erst nach einer halben Minute und länger verlieren, obschon die feuchte Verbindung mit dem Körper des Beobachters noch fortbesteht. Dauert die Annäherung der Zinkscheibe längere Zeit, so wird mehr Elektricität gebunden, und verliert sich auch Ist die Tafel mit einer der Ecken an eine erst später. Schelllackscheibe gekittet, welche an einer längeren Lackstange gehandhabt wird, so erfolgt die Trennung der Elektricitäten langsamer, weil die freie nur schwierig über das Lack hin sich bewegen kann, es dauert aber auch sehr lange, bis der indifferente Zustand wieder eingetreten ist; eine Minute der Annäherung der Zinkscheibe reicht bin, eine halbe Stunde lang die Elektricitäten getrennt zu erhalten; die Glastafel giebt, über den Knopf des Elektroskops gehalten, einen negativen, die Lackscheibe einen positiven Ausschlag. Berührt man jedoch das Glas einige Secunden lang mit dem Finger, so hört bei ihm die negative Wirkung auf, und es tritt jetzt nach Entfernung des Fingers allmälig und anscheinend ziemlich rasch positive Elektricität von dem Lack auf das Glas über. - Beim Schelllack haben wir dieselbe Erscheinung, jedoch in viel geringerem Maasse, natürlich desto weniger, je reiner seine Obersläche ist.

Diese Umstände machen es ganz unthunlich, den Ueber1) Poggendorff's Annalen, Bd. 69, S. 68.

träger mit Schelllack an das Ende eines Glasstabes zu kitten. Eine solche Vorrichtung wirkt wie ein Condensator, nur mit der Modification, dass die Größe der Bindung und Rückbindung von der Zeit abhängig ist. Berührt man ungleiche Zeiten hindurch den elektrischen Körper, so wird ungleich viel Elektricität auf dem Ende des Stabes gebunden und damit proportional ein ungleiches Quantum vom Ueberträger aufgenommen. Bringt man diesen nun an das Elektrometer, so wird, je länger die Berührung dauert, desto mehr Elektricität in das Elektrometer übergehen. Im ersten Augenblicke giebt der Ueberträger nur seine freie Elektricität ab; dadurch wird ein Theil der auf dem Stabe gebundenen Elektricität seinerseits frei, und tritt allmälig von dem Ende desselben zurück, einen verhältnismässigen Theil der auf der Kugel rückgebundenen Elektricität entfesselnd. Was bei einem Metallstabe augenblicklich geschieht, erfolgt hier in einer sehr messbaren Zeit. Es schützt dagegen nicht, das obere Ende des Glasstabes, sogar einen Fuß lang, mit Schelllack zu überziehen, denn die Elektricität bewegt sich zwischen dem Lack und dem Glase mit großer Leichtigkeit. Mehr schon hilft es, wenn man das untere Ende des Stabes isolirt, und noch mehr, wenn man ihn ganz mit Lack überzieht.

Der Dellmann'sche Apparat ist sehr geeignet, die Gröfsenverhältnisse rücksichtlich dieser gebundenen Elektricität
und der zu der Bindung erforderlichen Zeit zu bestimmen,
doch ist die Sache wohl zu bekannt, als dass es erlaubt
wäre, sich länger dabei aufzuhalten. Den Einwand will
ich nur noch zurückweisen, dass das Steigen in den Angaben des Elektrometers bei längerer Berührung des Ueberträgers mit der Elektricitätsquelle und dem Zuleitungsdrahte
des Instruments von der Elektricität herrühren könnte, welche vom Ueberträger auf den Isolator getrieben ist, und
nun von letzterem allmälig zurückkehrt. Jede Rolle bei
der Erscheinung spreche ich dieser Elektricität nicht ab,
schreibe ihr aber eine sehr untergeordnete zu. Davon kann
man sich bald überzeugen, wenn man den Ueberträger mit

dem Finger entladet und dann schnell das obere Ende des Stabes an das Elektroskop bringt; sogleich hat man den entgegengesetzten Ausschlag.

Versucht man es mit dem an den Glasstab gekitteten Ueberträger dadurch gleiche Angaben des Instruments bei Prüfung derselben Elektricitätsquelle zu erzielen, dass man genau gleiche Zeiten bei der Berührung der Körper einhält, so erreicht man seinen Zweck ziemlich gut, doch wird man ein Wachsen der Angaben bemerken, wenn man die Versuche rasch auf einander folgen läst.

Hängt man die Kugel durch einen seidenen Faden an das Ende des gefirnisten Glasstabes, so entfernt man den störenden Einflus je nach der Länge des Fadens mehr und mehr, bemerkt jedoch die Einwirkung noch häufig. Besser steht man sich also, statt des Glasstabes eine Metallstange zu nehmen. Sie wirkt natürlich noch mehr als Condensator als das Glas, jedoch in einer von der Zeit unabhängigen Weise.

Wenden wir diese Erfahrungen über die condensirende Eigenschaft des Glases auf den Dellmann'schen Apparat an. so ergiebt sich, dass ähnliche Erscheinungen in ihm selbst auftreten müssen. Hier wirken der Glasfaden, an welchem. wenn auch durch einen Zoll langen Lackfaden getrennt, der Waagebalken hängt, der Glasdeckel des Gehäuses, das Röhrchen auf welchem das Streifchen befestigt ist, und namentlich das, welches den Zuleitungsdraht eingeschlossen enthält, auf ganz ähnliche Weise, und lassen in Verbindung mit der direct auf das Schelllack getriebenen und nur langsam von ihm zurückkehrenden Elektricität nicht zu, dass der Apparat in ganz kurzer Zeit in einen vollkommen unelektrischen Zustand zu bringen ist, was sich allemal dann rächt, wenn man rasch hinter einander von der Messung intensiver Elektricität zu der von ganz geringer Spannung Bei der Coulomb'schen Drehwaage konnte fortschreitet. ich ebenfalls die letzten Spuren der Elektricität nur schwierig entfernen, und so wird es gewiss bei allen Elektrometern seyn, welche fein genug sind, um diese letzten Spu-

n überhaupt erkennen zu lassen. Wenn ich aber auch aubte den Dellmann'schen Apparat vollständig entladen 1 haben, so stellten sich doch noch Ungleichheiten in den asschlagswinkeln ein, welche ich nach der Art, wie sie zeigten, nicht allein auf ein ungleiches Quantum der ektricität im Ueberträger schieben kann, und welche wachn, je geringer das mitgetheilte Quantum wird. Ich schiebe e großentheils auf die angeführte Bindung durch die Isooren, deren Einfluß aus mir unbekannten Gründen verderlich seyn muss, theilweise auch darauf, dass die blosse rührung schwach aneinandergedrückter Drähte wohl nicht preicht, der Elektricität, wenn sie von ausnehmend geiger Spannung ist, einen immer gleich bequemen Weg rzubieten. Mit je weniger Schelllack übrigens die zu isoenden Körper in Berührung sind, desto regelmässiger wern die Ausschläge. Häufig schon habe ich durch blosses nkitten des Zuleitungsdrahts bedeutende Verbesserungen zielt.

Um nun einen Begriff von der Größe dieser Schwanngen bei Mittheilung desselben Elektricitätsquantums zu ben, mögen folgende Data dienen.

a) Ein Seidenfaden von 2¦ Zoll Länge trug die Kugel, welche als Ueberträger gebraucht wurde, und war fest in eine Drahtöhse geschlungen, welche ihrerseits an einen langen, aber gefirnissten Glasstab gekittet Es wurden Säulen von 48, 40, 32, 24 und 16 Elementen in Anwendung gebracht, und die Elektricität des Polardrahts mit der Kugel übertragen. Jetzt mussten sich die zu den Ausschlagswinkeln gehörigen Zahlen der Tabelle wie die Zahlen 6, 5, 4, 3 und 2 verhalten, und würden, wie der folgende Versuch b zeigen wird, dieses auch gewiss sehr nahe gethan haben, wenn ein Mittel aus mehreren Versuchen gezogen wäre. Um jedoch die Fehlerhaftigkeit des Instruments kennen zu lernen, machte ich jedesmal nur einen Versuch, und bekam aus der Tabelle Zahlen, welche sich verhielten wie 6-4.8-3.9-2.8 und 2.2.

- Die Abweichungen waren also  $-\frac{1}{45}$ ,  $-\frac{1}{40}$ ,  $-\frac{1}{13}$  und  $+\frac{1}{15}$  des mitgetheilten Quantums.
- b) Es ward bei Säulen von 48 und von 24 Elementen derselbe Versuch wiederholt, jedoch das Mittel aus je sieben Messungen genommen. Jetzt ergaben sich aus der Tabelle die Zahlen 2,24 und 1,11, welche sich verhalten wie 48 zu 23,7.

Die Fehler rühren theils von der Beobachtungsmethode her, theils vom Instrumente. Unter ungünstigen Umständen kann letzteres das mitgetheilte Quantum um ½ verkehrt angeben, wenn es sehr gering, nämlich das auf der 22 Linien großen Kugel von 16 Elementen aufgehäufte ist, und diese Unrichtigkeit wächst noch, wenn das Quantum geringer wird. Jeder Physiker wird wissen, daß ein solches Quantum außerordentlich gering ist, indem dadurch das Goldblatt eines sehr empfindlichen Säulenelektroskops kaum um eine bis zwei Linien bewegt wird. Mit der Coulomb'schen Drehwaage eine solche Elektricität der Kugel zu prüfen, ist gänzlich unthunlich, da sogar die drei Mal so große von 48 Elementen kaum von ihr angedeutet, geschweige denn gemessen wird.

In einer Beziehung wirkt die condensirende Eigenschaft des Glases sehr vortheilhaft bei diesen Instrumenten, nämlich rücksichtlich des Elektricitätsverlustes. Ihr muß man es hauptsächlich zuschreiben, daß dieser Verlust so außerordentlich gering ist, ja anomaler Weise verhältnißmäßig desto geringer wird, je größere Spannung die mitgetheilte Elektricität besitzt '). Es verhalten sich nämlich in gleichen Zeiten die Verluste keineswegs wie die Dichtigkeiten, sondern viel eher wie deren Quadratwurzeln, doch habe ich ein ganz bestimmtes Gesetz darüber noch nicht gefunden.

<sup>1)</sup> Hr. Dr. Riess zeigte mir, als ich ihm diese Bemerkung aus meinem bereits geschriebenen Aussate mittheilte, seine schon gedruckte, aber noch nicht im Buchhandel erschienene Abhandlung: "Ueber die Bestimmung elektrischer Dichtigkeiten in der Torsionswaage," worin dieselbe Ersahrung bekannt gemacht, und auf eine andere, mir allerdings richtiger scheinende VVeise, erklärt ist.

#### Aufstellung der Tabellen.

§. 6.

Wollte man nicht in der §. 3 bezeichneten Weise die Versuche anstellen, sondern bei jedem derselben die Torsion so lange reguliren, bis immer derselbe Winkel z. B. von 10° zwischen dem Streifchen und Waagebalken hervorgebracht wäre, so würde die Aufstellung einer Tabelle für die dem Apparat mitgetheilten Quantitäten sehr einfach seyn. Das Gesetz, dass sich die Elektricität in demselben Körper immer nach denselben Verhältnissen anordnet, ihr Quantum mag seyn, welches es will, bietet uns dazu die Hülfsmittel. Während bei der rechtwinkligen Stellung des Waagebalkens zum Streifchen Elektricität mitgetheilt wird, bilden diese beiden Körper mit dem Zuleitungsdrahte einen einzigen, so dass, unabhängig von der Größe des mitgetheilten Quantums, die Theilung der Elektricität zwischen allen dreien immer nach demselben Verhältnisse erfolgen muß. jetzt der Zuleitungsdraht gesenkt, so tritt eine neue, in allen Fällen aber dieselbe Anordnung im Streifchen und Waa-Hebt man darauf die Berührung zwischen gebalken ein. diesen beiden Körpern auf, indem das Streifchen (immer bis zu derselben Tiefe) gesenkt wird, so ordnet sich die Elektricität zwar wieder um ein Weniges anders an, das Verhältnis der Quantität im Streifchen zu der im Waagebalken muss aber immer dasselbe seyn. Es muss aber erlaubt seyn, das oben citirte Gesetz auch auf zwei getrennte Körper anzuwenden in folgender Art:

A. Ist, wie in diesem Falle, das Verhältnis der Quantitäten in zwei Körpern genau dasselbe, so müssen sich die Elektricitäten in ihnen genau auf dieselbe Weise anordnen, wenn man sie einer gegenseitigen Einwirkung aussetzt, sobald die Körper nur genau immer in dieselbe Lage zu einander gebracht sind.

So sind wir also berechtigt zu behaupten, dass bei verschiedenen Versuchen und verschiedenen Quantitäten der mitgetheilten Elektricität die Dichtigkeiten an irgend einem aber demselben Punkte des Streischens oder des Wasge-

balkens immer genau das Verhältniss der mitgetheilten Quanta besitzen müssen, sobald nur diese Körper denselben Winkel mit einander machen. Da sich nun in einem solchen Falle die abstossenden Kräfte, welche wir durch die Torsion des Fadens messen, wie die Quadrate der Dichtigkeiten homologer Punkte, also besser wie die Quadrate der mitgetheilten Elektricitätsmengen verhalten, so würden die Quadratwurzeln aus den Torsionen sogleich die Verhältnisse dieser Mengen angeben. Nähme man irgend eine Quantität als Einheit an, so ließe sich danach leicht eine Tabelle berechnen, welche für jede andere Torsion das Quantum durch diese Einheit ausdrückte.

#### §. 7.

Schwieriger gestaltet sich indessen die Aufstellung einer Tabelle, welche nach der im §. 3 bezeichneten Beobachtungsweise für jeden Ausschlagswinkel das Verhältnifs der Quantität angiebt. Diese Art zu messen hat aber etwas so ungemein bequemes, dass es sich für denjenigen, welcher öfters sich dieser Instrumente bedienen will, schon der Mühe lohnt, einen Tag lang die zur Aufstellung einer solchen Tabelle nöthigen Vorversuche anzustellen, und einen zweiten Tag zu ihrer Berechnung zu verwenden.

Zur Aufstellung einer solchen Tabelle, welche ich mit II bezeichnen will, handelt es sich zunächst um eine andere Tabelle I, nämlich um ein Gesetz, welches die Zunahme der abstoßenden Kraft mit der Abnahme des Winkels zwischen Streifchen und Waagebalken ausspricht. Ich meine so: Hat man dem Apparate Elektricität mitgetheilt, und denkt sich nun durch allmälige Vermehrung der Torsion diesen Winkel mehr und mehr verkleinert und endlich zu Null gemacht, so müßte man das Gesetz der Reihe der zugehörigen Torsionen kennen. Man müßte also eine Gleichung besitzen, in welcher die Torsion (abstoßende Kraft) durch eine Function des Winkels und des mitgetheilten Elektricitätsquantums ausgedrückt erscheint. Dieser Ausdruck wird aber das Verhältniß, in welchem bei Verminderung des Winkels die abstoßende Kraft zunimmt, un-

abhängig von der mitgetheilten Elektricitätsmenge erblicken lassen; er wird vielmehr ein Product seyn, dessen einer Factor das Quadrat dieser Menge ist '). Fassen wir nämlich zwei verschiedene Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  zwischen Streifchen und Waagebalken in's Auge, und sey für sie bei einem und demselben Elektricitätsquantum das Verhältniss der abstossenden Kräfte oder Torsionen das von a zu b, so ist es bei dem mfachen dieses Quantums, wie aus §. 6, A folgt, das von  $am^2$  zu  $bm^2$ . Die Verhältnisse der abstossenden Kraft für verschiedene Winkel aber dasselbe Elektricitätsquantum sind also dieselben, dieses Quantum mag seyn welches es will.

Besäßen wir aber eine Tabelle I, welche für alle Winkel zwischen Waagebalken und Streifchen das Verhältniß der abstoßenden Kräfte bestimmte, so wäre es ein Leichtes aus ihr die intendirte Tabelle II zu berechnen, welche, irgend ein Elektricitätsquantum als Einheit genommen, für jeden Ausschlagswinkel (wo also der Zeiger auf Null gestellt ist) die im Apparate befindliche Quantität ablesen ließe.

## §. 8. Die Tabelle I.

Vorläufig weiß ich nichts Besseres anzugeben, als die Tabelle I durch Torsionsversuche aufzustellen. Will man das Verhältniß der abstoßenden Kraft bei zwei Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$  erfahren, so theilt man in der gewöhnlichen Weise Elektricität mit, und bestimmt die Torsionen t und t' des Fadens, welche den Waagebalken nöthigen, diese Winkel mit dem Streifchen zu bilden. Das Verhältniß  $\frac{t}{t'}$  der ab-

<sup>1)</sup> Es wäre von Interesse für das Instrument, wenn ein gewandter Analyst die gewünschte Gleichung aufstellen wollte, wenn auch nur mit Rücksicht auf zwei sich kreuzende und im Kreuzungspunkte beweglich gedachte gleich lange elektrische Linien. VVenn auch der Ausschnitt im Streifehen bei ganz kleinen VVinkeln eine bedeutende Modification herbeiführen müßte, so würde das Gesetz doch für größere VVinkel brauchbar seyn, zumal wenn die geringe Breite des Streifehens sich, wie es wahrscheinlich ist, als fast indifferent herausstellen sollte.

stoßenden Kräfte ist dasselbe, welches Elektricitätsquantum auch mitgetheilt sey. Dabei gebraucht man, des Elektricitätsverlustes wegen, die Vorsicht, erst t, dann t' und zuletzt wieder t zu bestimmen, und aus den doppelt gefundenen Werthen von t das Mittel zu nehmen. Natürlich ist es der Beobachtungsfehler wegen nöthig  $\frac{t}{t'}$  aus dem Mittel einer größeren Anzahl von Versuchen zu bestimmen, auch die augenblicklich bei den Ständen des Waagebalkens herrschenden Luftströmungen (§. 20) zu berücksichtigen, indem man ihre drehende Kraft, je nach ihrer Richtung, den Torsionen zuzählt oder sie von ihnen subtrahirt.

So fortfahrend könnte man für alle Winkel das Verhältnis der abstossenden Kräfte aufsuchen, würde aber eine erhebliche Zeit mit dieser langweiligen Arbeit verbringen müssen. Es genügt indessen, dieses Verfahren auf eine kleinere Anzahl von Winkeln zu beschränken und die Werthe für die zwischenliegenden zu interpoliren. Wie dieses geschehen kann, wird am besten an einem Beispiele gezeigt werden, zu welchem ich die Zahlen von den Torsionsversuchen bei einem meiner Instrumente entlehne.

Es wurde immer mit der Torsion bei dem Stande des Waagebalkens auf  $10^{\circ}$  diejenige verglichen, welche bei 5, 20, 30, 40, 50, 60, 70 und 80 Grad herrschte, und für jeden dieser Winkel  $\frac{t}{t'}$  aus dem Mittel einer ziemlichen Anzahl von Versuchen bestimmt. Nachdem die Verhältnisse alle auf denselben Nenner gebracht waren, stellten sich folgende Zahlen heraus, welche die Abstofsung bei den übrigen Winkeln bezeichnen, wenn die bei  $10^{\circ}$  gleich 100 gesetzt wurde.

VVinkel zw. Streisch. u. VVaagb. in Graden.	Abstofsungskraft der Elektricität.	Quotienten auf- einanderfolgen- der Kräfte.
0 5	230 (ctwa) 149,2	} 0,435
10 20	100 52,68	0,53
30 40	32,13 20,76	0,61 0,646
50	13,45	0,648
60 70	8,70 5,39	0,619
80	2,38	0,442

Vergleicht man die Zahlen, welche das Verhältniss der abstossenden Kräfte ausdrücken von 20° bis 70°, so sieht man, dass sie so ziemlich eine geometrische Reihe bilden, wie aus den nebenstehenden Quotienten zu ersehen ist. Man würde also einen erheblichen Fehler begehen, wenn man die Interpolation so vornehmen wollte, als ob z. B. zwischen den Gränzen von 40° und 50° die abstossende Kraft in einer arithmetischen Reihe abnähme. Kaum zwischen 50° und 70° dürfte das erlaubt seyn, wovon man sich überzeugen wird, wenn man die Curve (die Winkel als Abscissen, die abstossenden Kräfte als Ordinaten genommen) bildlich darstellt. Man wird vielmehr die Interpolation z. B. für den Winkel von 43° vornehmen, wenn man den Ausdruck

$$20,76 \cdot \left(\frac{13,45}{20,76}\right)^{0,3}$$

auswerthet. Da nun einleuchtet, dass dasselbe Versahren auch für die Winkel zwischen 5° und 20°, wenn auch mit geringerer Richtigkeit, anzuwenden sey, so kann man sich allgemein so ausdrücken:

Bezeichnet  $K_{\alpha.10}$  die abstossende Kraft bei  $\alpha.10$  Grad, und ist m kleiner als 10, so ist die abstossende Kraft bei  $\alpha.10+m^{\circ}$ :

$$K_{\alpha.10+m} = K_{\alpha.10} \cdot \left(\frac{K_{(\alpha+1).10}}{K_{\alpha.10}}\right)^{\frac{m}{10}}$$

Durch dieses Verfahren ist mit Hülfe der Logarithmentafeln die Interpolation vorzunehmen, und die Tabelle I für die Winkel von 5° bis 80° herzustellen. Für kleinere und größere Winkel können wir das Instrument nicht gut gebrauchen, und wenn im §. 11 die Tabellen noch unter 5° Zahlen enthalten, so sind dieselben nur annäherungsweise richtig, unter 3° aber unbrauchbar.

#### §. 9. Die Tabelle II.

Um die Tabelle II aus der eben dargestellten abzuleiten, kann man folgenden Schlus machen.

Bei dem Ausschlagswinkel ist die Torsion immer der Anzahl der Grade des Winkels gleich. Bringt ein elektrisches Quantum Q den Ausschlagswinkel m hervor, ein anderes q den Winkel n, so verhalten sich bei diesen verschiedenen Winkeln ihre abstoßenden Kräfte wie m zu n. Die Tabelle I lehrt aber, wie groß die abstoßende Kraft der Quantität Q beim Winkel n gewesen seyn würde. Sind nämlich  $\mu$  und  $\nu$  die beiden zu den Winkeln m und n gehörigen Verhältnißzahlen der Tabelle I, so ist die absto-

fsende Kraft des Quantums Q beim Winkel n gleich  $m \cdot \frac{\nu}{\mu}$ . Da sich nun die Quantitäten wie die Quadratwurzeln der abstofsenden Kräfte verhalten, so ist:

$$Q: q = \sqrt{\left(m \cdot \frac{\nu}{\mu}\right)}: \sqrt{n}$$

oder:

$$Q = q \cdot \sqrt{\left(\frac{m \cdot v}{n \cdot u}\right)}.$$

Setzt man irgend ein Elektricitätsquantum q, z. B. das, welches den Ausschlagswinkel von  $10^{\circ}$  hervorbringt, gleich 1, so ist, namentlich wenn man die Logarithmen von  $\mu$  aufbewahrt hat, welche bei der Interpolation in der Tabelle I gefunden waren, in einigen Stunden die Tabelle II

zu berechnen, die dann für jeden Ausschlagswinkel das mitgetheilte elektrische Quantum durch dasjenige ausdrückt, welches der Ausschlagswinkel von 10° herbeiführt.

Da in dieser Gestalt die Täbelle II nur eine Reihe von Quantitätsverhältnissen angiebt, so kann sie leicht auf jede andere Einheit reducirt werden. Hätte man vielleicht später einen Grund, die Einheit, welche zum Ausschlagswinkel & gehört, als Einheit anzunehmen, so brauchte man bloss alle Zahlen der Tabelle durch die dem Winkel \( \beta \) angehörigen zu dividiren, um eine andere zu erhalten, welche nach dieser neuen Einheit die Quantitäten misst. Dieses würde von Wichtigkeit werden, wenn es gelingen sollte, auf einem Ueberträger von bestimmter Größe, vielleicht durch Hülfe der Säule, überall und jeder Zeit dasselbe Elektricitätsquantum aufzuhäufen. Dadurch würden wir in den Stand gesetzt werden, uns eines gemeinsamen Maasses bei elektrischen Messungen zu bedienen, was unter Umständen, z. B. bei der Luftelektricität, von bedeutendem Interesse seyn könnte ').

# §. 10. Tabelle III, zur Correction wegen der Luftströmungen.

Stellen wir einen elektrischen Messversuch an, während im Inneren zugleich ein Luftstrom drehend auf den Waagebalken wirkt, so wird durch ihn der Ausschlagswinkel modificirt; und der aus der Tabelle für diesen genommene Werth mehr oder weniger unrichtig seyn. Es entsteht also hier die Frage: Wohin würde sich der Waagebalken gestellt haben, welches würde der Ausschlagswinkel gewesen seyn, wenn keine Luftströmung eingewirkt hätte? Ist letzterer aufgefunden und wird nun für ihn die Zahl der Tabelle II genommen, so hat man die Correction wegen der Luftströmung angebracht.

Zu diesem Zweck hat man zunächst die Stärke des Luft-

<sup>1)</sup> Es versteht sich, dass dann jedes andere Elektrometer, sobald es nur eine ehen so verständliche Sprache spricht, zu demselben Zwecke dienen könnte.

stroms, d. h. seine den Waagebalken drehende Kraft, durch einen Versuch auszumitteln, wenn die elektrische Messung vorgenommen, also der Ausschlagswinkel gefunden ist. Man entladet zu dem Ende den Apparat und regulirt nun die Torsion so, dass der Waagebalken wieder den Stand bekommt, bis zu welchem er von der Elektricität abgestoßen Da dieser Stand jetzt mit dem des Zeigers übereinstimmen müsste (§. 2, No. 6), wenn gar keine Kraft im Innern drehend wirkte, so ergiebt die Differenz zwischen beiden sogleich die drehende Kraft des Luftstroms, und zwar ' gemessen durch die Torsionskraft des Fadens 1). Eine Tabelle III zeigt nun für jeden Stand des Waagebalkens an, um wie viel der Ausschlagswinkel durch einen Grad Lustströmungstorsion modificirt werde, so dass diese Zahl der Tabelle multiplicirt mit der Anzahl der gefundenen Grade den Winkel bezeichnet, um welchen je nach der Richtung der drehenden Einwirkung der beobachtete Ausschlagswinkel vergrößert oder verkleinert werden muß.

Beispiel: Der Ausschlagswinkel sey 23°, der Luftstrom 2°, und zwar in dem Sinne, dass er den Winkel zu verkleinern strebt. Die Tabelle III giebt für 23° die Zahl 0,48. Der corrigirte Ausschlagswinkel ist also 23+2.0,48°.

Die Tabelle III wird nun folgendermaßen aufgestellt.

Es mag die Torsionskraft, mit welcher der Luftstrom den Waagebalken an das Streifchen anzulegen strebt, in ganzen Graden gemessen durch +l ausgedrückt werden, während -l seine Größe vorstellt, wenn er abdrehend wirkt. Wir stellen nun die Frage nicht in ihrer ursprünglichen Form: "Um wie viel verändert der Luftstrom l den Aus-

<sup>1)</sup> Man braucht nicht zu ängstlich dasur zu sorgen, dass der Waagebalken bei der Bestimmung des Luststroms genau wieder auf den vorigen Ausschlagswinkel zu stehen kommt, weil sür nur wenig verschiedene Stände desselben der Strom fast gleiche VVirkung ausübt. Größere Vorsicht ist dabei nur nöthig, wenn bei kleinen Ausschlagswinkeln die Strömung mehr als einige Grade Torsionskrast besitzt. Sehr zweckmäsig wird man den Apparat so stellen, dass die Richtung des Streischens mit der gewöhnlichen Richtung des inneren VVindes übereinstimmt (§. 20).

schlagswinkel m des Waagebalkens? « ') sondern kehren sie um und fragen? » Wie groß muß l seyn, damit der Ausschlagswinkel m um n° modificirt werde? «

Da der Luftstrom  $\pm l$  die beim Ausschlagswinkel m herrschende Torsion m des Fadens um l Grad vergrößert oder verkleinert, so ist die Frage dieselbe, als wollte man untersuchen, um wie viel Grad die Torsion m zu verändern sey, damit der Winkel m in den  $m \mp n$  übergehe. Heißst diese Zahl der Grade l, so herrscht dann beim Winkel m-n die Torsion (m-n)+l. Setzt nun die Tabelle I fest, daß das Verhältniß der abstoßenden Kräfte desselben elektrischen Quantums bei den Winkeln m und m-n das von  $\mu$  zu  $\pi$  sey, so ist die abstoßende Kraft der Elektricität bei  $m-n^o$  gleich  $m\cdot\frac{\pi}{\mu}$ . Diese ist der Torsion gleich, so daß

$$m \cdot \frac{\pi}{\mu} = (m-n) + l$$

seyn muss, woraus sich

$$l=n+\frac{m}{\mu}\cdot(\pi-\mu)$$

ergiebt. Eben so findet man für einen den Ausschlagswinkel vergrößernden Luftstrom:

$$l=n-\frac{m}{\mu}(\varphi-\mu),$$

wenn  $\mu$  und  $\varphi$  die Verhältnisszahlen der Tabelle I für die Winkel m und m+n sind.

Im letzteren Fall ist aber  $\varphi < \mu$ , so dass die Differenz  $\varphi - \mu$  negativ ist, überhaupt also doch zu n addirt wird. Dadurch entsteht die practische Regel: Soll gefunden wer-

In dieser Form führt die Frage zu einer unpractischen Gleichung Bezeichnet nämlich x die durch den Luftstrom ±l herbeigeführte Modification des Ausschlagswinkels m, während μ und ν die zu den VVinkeln m und m = 10° gehörigen Verhältnisszahlen der Tabelle I sind, so ist innerhalb der Gränzen des Luftstroms, bei denen man noch experimenti-

ren kann,  $m \pm x = (m \pm l) \cdot \left(\frac{\nu}{\mu}\right)^{\frac{x}{10}}$ . Zu einer Prüfung des folgenden Verfahrens kann in einzelnen Beispielen die Gleichung immerhin dienen.

den, welches die Torsionsstärke l eines Luftstroms ist, der den in unbewegter Luft entstandenen Ausschlagswinkel m um  $n^0$  modificirt, so addirt man zu n das Product, welches entsteht, wenn man  $\frac{m}{\mu}$  mit der positiven Differenz der Verhältnifszahlen für m und m = n (aus der Tabelle I) multiplicirt.

Die Gleichung für *l*, verglichen mit den Zahlen der Tabelle I, lehrt, dass der Einstlus des Luftstroms bei kleinen Winkeln viel bedeutender sey als bei großen, bei 10° drei bis vier Mal so groß als bei 75, und deshalb viel sorgfältiger beachtet werden müsse.

Da die Verhältnisszahlen der Tabelle I innerhalb der in der Praxis vorkommenden engen Gränzen von m und m = n ziemlich eine arithmetische Reihe bilden, so wird  $\mu = n$  sich von  $\varphi = \mu$  nur sehr wenig unterscheiden, so dass man für einen positiven und negativen Luftstrom dieselbe Tabelle benutzen kann. Ferner wird aus demselben Grunde  $\mu = n$  mit n ziemlich genau proportional seyn, so dass es erlaubt ist anzunehmen, eine p mal so große Veränderung des Ausschlagswinkels werde durch einen p mal so großen Luftstrom bewirkt 1).

Man gelangt also zur Aufstellung der Tabelle III, wenn man durch die Formel für l zuerst ausfindig macht, wie groß der Luftstrom seyn muß, welcher den Ausschlagswinkel um einen Grad modificirt, und daraus durch eine einfache Proportion aufsucht, wie groß die Modification dieses Winkels durch einen Strom von 1° Torsionsstärke

aus-

<sup>1)</sup> Es gehört z. B. ein Luststrom von 1°,55 Torsionskrast dazu, um den Ausschlagswinkel von 10° um einen Grad zu verändern. Nach obigem Schlusse müßte ein Strom von 4.1,55 also von 6°,1 diesen VVinkel um 4° verändern. In der That gehört aber dazu nur ein Strom von 6°,02. Hier bleibt jedoch der durch das Correctionsversahren entstehende Fehler innerhalb der Gränzen der sonstigen unvermeidlichen Beobachtungsfehler, wobei noch zu bemerken ist, das bei einem gut eingerichteten Instrumente ein Luststrom von 6° schon zu den unter ungünstigen Umständen eintretenden gehört

ausfallen werde. Die letztere Größe ist in der Tabelle III (§. 11) für alle Ausschlagswinkel von 1° bis 80° gegeben, wobei ich zugleich bemerke, daß diese Tafel nach meinen Erfahrungen, so wie sie da ist, für alle Dellmann'schen Elektrometer angewendet werden kann, wenn nur das Streifchen in seiner Gestalt nicht gar zu sehr von dem in §.2 beschriebenen abweicht.

12	ь. І.	Tab, II.	Tab. III.	VVinkel in Graden.	Tab. I.	Tab. II.	Tab. III
2   199 3   174 4   161 5   149 6   137 7   127 8   117 9   108 10   100 11   93 12   87 13   82 14   77 15   72 16   68 17   63 18   59 19   56 20   52 21   50 22   47 23   45 24   43 25   41 26   39 27   37 28   35 29   33 30   32 31   30 32   29 33   28 34   26	4.2	0,22	0.81	41	19,87	4,54	0,36
3     174       4     161       5     149       6     137       7     127       8     117       9     108       10     100       11     93       12     87       13     82       14     77       15     72       16     68       17     63       18     59       19     56       20     52       21     50       22     47       23     45       24     43       25     41       26     39       27     37       28     35       29     33       30     32       31     30       32     29       33     28       34     26		0,32	0,78	42	19,03	4,70	0,35
4 161 5 149 6 137 7 127 8 117 9 108 10 100 11 93 12 87 13 82 14 77 15 72 16 68 17 63 18 59 19 56 20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26		0,41	0,75	43	18,22	4,86	0,35
5   149 6   137 7   127 8   117 9   108 10   100 11   93 12   87 13   82 14   77 15   72 16   68 17   63 18   59 19   56 20   52 21   50 22   47 23   45 24   43 25   41 26   39 27   37 28   35 29   33 30   32 31   30 32   28 34   26	1.6	0,50	0,73	44	17,45	5,02	0,34
6 137 7 127 8 117 9 108 10 100 11 93 12 87 13 82 14 77 15 72 16 68 17 63 18 59 19 56 20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26		0,58	0,71	45	16,71	5,19	0,34
7	7.7	0,66	0,69	46	16,00	5,36	0,34
8 117 9 108 10 100 11 93 12 87 13 82 14 77 15 72 16 68 17 68 18 59 19 56 20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	7.1	0,75	0,67	47	15,32	5,54	0,33
9 108 10 100 11 93 12 87 13 82 14 77 15 72 16 68 17 63 18 59 19 56 20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26		0,83	0,65	48	14,67	5,72	0,33
10		0,91	0,63	49	14,05	5,91	0,32
11 93 12 87 13 82 14 77 15 72 16 68 17 63 18 59 19 56 20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26		1,00	0,61	50	13,45	6,10	0,32
12	3,79	1,08	0,60	51	12,88	6,29	0,32
13 82 14 77 15 72 16 68 17 63 18 59 19 56 20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	7,97	1,17	0,59	52	12,33	6,49	0,31
14 77 15 72 16 68 17 68 17 56 20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	2,50	1,25	0,57	53	11,80	6,70	0,31
15	7,38	1,34	0,56	54	11,30	6,91	0,30
16 68 17 63 18 59 19 56 20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	2,58	1,44	0,55	55	10,82	7,13	0,30
17 63 18 59 19 56 20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	8,07	1,53	0.54	56	10,34	7,35	0,30
18	3,84	1,63	0,53	57	9,92	7,58	0,29
19 56 20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	9,88	1,73	0,52	58	9,49	7,82	0,29
20 52 21 50 22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	6,16	1,84	0,51	59	9,09	8,06	0,28
21	2,68	1,94	0,50	60	8,70	8,30	0,28
22 47 23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	0,14	2,04	0,49	61	8,29	8,58	0,27
23 45 24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 32 29 33 28 34 26	7,72	2,15	0,48	62	7,91	8,85	0,27
24 43 25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	5,42	2,25	0,48	63	7,53	9,14	0,26
25 41 26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	3,23	2,36	0,47	64	7,18	9,44	0,26
26 39 27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	1,14	2,46	0,46	65	6,85	9,74	0,25
27 37 28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	9,16	2,58	0,45	66	6,53	10,05	0,24
28 35 29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	7,27	2,69	0,44	67	6,22	10,38	0,23
29 33 30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	5,47	2,81	0,44	68	5,93	10,71	0,23
30 32 31 30 32 29 33 28 34 26	3,76	2,93	0,43	69	5,65	11,05	0,22
31 30 32 29 33 28 34 26	2,13	3,06	0,42	70	5,39	11,40	0,21
32 29 33 28 34 26	0.76	3,17	0,41	71	4,97	11,96	0,20
33 28 34 26	9,44	3,30	0,41	72	4,58	12,54	0,19
34 26	8,18	3,42	0,40	73	4,22	13,16	0,17
	6,98	3,55	0,40	74	3,89	13,80	0,15
35 25	5,82	3,68	0,39	75	3,58	14,47	0,14
	4,72	3,82	0,38	76	3,30	15,18	0,12
	3,66	3,95	0,38	77	3,04	15,91	0,10
	2,65	4,09	0,37	78	2,80	16,69	0,08
	1,68	4,21	0,37	79	2,58	17,49	0,06
40 20	0,76	4,39	0,36	80	2,38	18,33	0,03

Poggendorff's Annal. Bd. LXXII.

Diese Tabellen, obschon sie sich speciell auf ein bestimmtes von mir gebrauchtes Instrument beziehen, und zwar dasjenige, welches im §. 2 beschrieben ist, habe ich deswegen vollständig mitgetheilt, weil es für denjenigen, welcher sie selbst aufstellen will, von Interesse seyn dürfte. seine Resultate mit den meinigen zu vergleichen. In sofern der Fuss des Streischens und der Ausschnitt in demselben von Einfluss sind, werden verschiedene Tabellen zu verschiedenen Instrumenten auch kleine Verschiedenheiten zeigen. Dass diese jedoch nur unbedeutend seyn werden, ergiebt sich aus folgendem Factum. Ich hatte ein Instrument so construirt, dass das Streischen nicht in seiner Mitte von Schelllacksäulen getragen wurde, sondern an einem Ende rechtwinklig aufgebogen war, so dass eine Zoll lange metallische Fortsetzung desselben zur Befestigung an einer isolirenden Lackstange diente. Außerdem war dieses Streifchen um mehrere Linien länger als der Waagebalken. Bei dieser Einrichtung nahm die abstossende Kraft desselben Elektricitätsquantums mit der Vergrößerung des Winkels nicht so schnell ab, als bei dem anderen Instrumente, wie aus der hier theilweise mitgetheilten Tabelle I zu ersehen Diese weicht am meisten von der oben gegebenen Tabelle ab, während die Tabelle II wegen der Art, wie sie aus der ersten abgeleitet wird, für kleinere Winkel schon viel besser, und die dritte überall noch besser stimmt. Folgendes sind einige Zahlen aus den Tabellen für dieses Instrument:

Winkel.	Tab. I.	Tab. II.	Tab. III.	Winkel.	Tab. I.	Tab. II.	Tab.III.
5	140	0,60	0,75	40	24.4	4.00	0.40
10	100	1,00	0,64	50	16.5	5.50	0.34
20	56,7	1,88	0,52	60	10.4	7,59	0.27
30	35.9	2.89	0.46	70	6.9	10.07	0.17

Erwägt man, wie sehr verschieden hier die beiden Streifchen construirt waren, so wird man gewiss der Behauptung beipflichten, dass man für alle Instrumente, welche nach denselben Dimensionen construirt sind, auch wenn absolute Gleichheit dieser Dimensionen nicht erreicht ist, wahrscheinlich dieselben Tabellen werde gebrauchen können, so dass es, falls diese Art von Instrumenten sich verbreiten sollte, sehr der Mühe werth wäre, die Fehler auszumerzen, welche den oben mitgetheilten Tabellen sicher noch ankleben. Man sieht übrigens aus den Zahlen, welche für das an seinem Ende aufgebogene Streifchen galten, dass man zur Steigerung der Empfindlichkeit ganz vortheilhaft die Enden des Streifchens mit größeren Scheiben versehen könne, wie das denn auch beim Waagebalken von bedeutendem Erfolge begleitet ist. Während aber dadurch nach einer Richtung hin das Instrument verbessert wird, verliert es an Brauchbarkeit in anderer Beziehung.

Die bei den Vorversuchen zur Aufstellung der Tabelle I begangenen Beobachtungsfehler rächen sich nur wenig bei der Tabelle II wegen der Art der Berechnung dieser letzteren, so dass man nicht gar zu ängstlich bei der Construction der ersten Tabelle zu seyn braucht. Rücksichtlich dieser Vorversuche will ich aber noch Folgendes bemerken.

Man findet, wenn man durch Vermehrung der Torsion den Winkel zwischen Streifchen und Waagebalken auf einige Grade gebracht hat, dass dann schon geringen Vermehrungen derselben der Waagebalken folgt, ja dass er vom dritten oder zweiten Grade ab sich von selbst langsam an das Streifchen anlegt. Der Grund liegt in dem Ausschnitte, dem Fusse und der Seitenbiegung des Streifchens, und bedarf wohl keiner weiteren Erklärung. Da aber so unterhalb 5° die Ausstellung der Tabelle I ganz unsicher wird, wird es die der übrigen Tabellen zugleich mit, und schon aus diesem Grunde kann man das Instrument nicht gut mehr anwenden, wenn die zu prüfende Elektricität nicht mindestens einen Ausschlagswinkel von 4 bis 5 Grad hervorbringt.

Die elektrischen Quantitäten in der Tabelle II wachsen mit den Ausschlagswinkeln zuletzt ungemein rasch, und zwar so rasch, das die Mangelhaftigkeit im genauen Ablesen des

Winkels zu Beobachtungsfehlern führt, welche für manche Zwecke zu groß sind. Zwischen  $80^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  müssen die Zahlen der Tabelle II von 18,33 bis  $\infty$  anwachsen, so daß das Instrument zur Bestimmung solcher Elektricitätsmengen, welche einen Ausschlagswinkel von über  $80^{\circ}$  hervorbringen, abermals nicht geeignet erscheint. Hier kann man sich aber helfen, denn es ist ein Leichtes, die Tabelle II ebenfalls für solche Messungen aufzustellen, bei denen man den Zeiger nicht auf Null, sondern immer z. B. auf  $90^{\circ}$ ,  $180^{\circ}$  oder  $360^{\circ}$  weiter stellt, so daß beim Ausschlagswinkel  $m^{\circ}$  z. B. die Torsion  $180+m^{\circ}$  herrscht, ein Verfahren, durch welches, sobald überhaupt die Ausschlagswinkel eine Größe von  $60^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  überschreiten, an Genauigkeit gewonnen wird.

Bei der Aufstellung der Tabelle III rächen sich die kleinen Fehler der Tabelle I, welche durch die Art der Interpolation herbeigeführt sind, nicht unbeträchtlich. Die oben mitgetheilte Tabelle ist durch ein weitläufigeres Verfahren dieser Rache ziemlich entzogen.

Das übrigens alle drei Taseln nach denselben Principien aufgestellt werden können, wenn das Streischen nicht beweglich ist, die Mittheilung der Elektricität also nur geschehen kann, während der Waagebalken am Streischen anliegt, bedarf wohl keines Beweises.

## §. 12. Die galvanische Kette.

Bevor weiter über mögliche Anwendungen des Apparats gesprochen wird, möchte es nicht unzweckmäßig seyn, die Erfahrungen mitzutheilen, welche mich zu dem Glauben veranlassen, daß die elektroskopische Kraft der Säule zu einem brauchbaren Maaße für Reibungselektricität benutzt werden könne. Diese Erfahrungen bestehen in Folgendem.

a) Zusammengelöthete Streifen von Kupfer und Zink waren reihenweise isolirt an Stäben befestigt, und tauchten in Gläschen mit destillirtem Wasser. Der eine Pol war gut abgeleitet, und die Elektricität des andern ward in der §. 5, 1 a bezeichneten Weise während eines Zeitraums von vier Wochen öfters geprüft, indem die Säule beständig eingetaucht blieb. Bis auf 1° Schwankung stellten sich in der ersten Woche immer dieselben Ausschlagswinkel von 52° bis 53° heraus und nahmen dann allmälig ab, so dass sie am Ende der Zeit nur noch 46° betrugen. Dabei hatte sich zuletzt das Zink dick mit dem Oxydul überzogen, und die Säule gab alsbald ihren ersten Ausschlagswinkel wieder, als die Enden der Metalle durch einen Feilstrich blossgelegt wurden.

- b) Wurde bis unmittelbar vor der Berührung des Zuleitungsdrahtes auch der freie Pol der Säule ableitend berührt, so war der Ausschlagswinkel bedeutend kleiner, ein Zeichen der schlechten Elektricitätsleitung durch das Wasser. Nach ganz kurzer Zeit war natürlich die ursprüngliche Spannung wieder da, doch geht daraus hervor, dass die Feuchtigkeit der Luft einen geringen Einflus auf die Spannung besitzen könne.
- c) Die Säule ward, statt in Wasser, in verdünnte Salpetersäure (etwa ½ concentr. Säure) gesetzt. Der anfängliche Ausschlagswinkel von 52° verringerte sich in drei Stunden bis auf 46, stellte sich aber fast vollkommen wieder her, als die Metalle an ihren Enden mit einem Feilstrich versehen wurden. Die Wiederholung des Versuches b zeigte sehr deutlich die bessere Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit.
- d) In Wasser mit 30 concentrirter Schwefelsäure gab die Säule ebenfalls den Ausschlag von 520, welcher sich wie vorhin allmälig, doch langsamer verminderte, so dass er nach einer Stunde noch 500,3 betrug. Bei beiden Versuchen mit den verdünnten Säuren war die Verminderung der elektrischen Spannung kurz nach dem Eintauchen am bedeutendsten.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass es möglich seyn müsse, Säulen zu construiren, welche aller Orten dieselbe oder fast dieselbe elektroskopische Kraft besitzen, dass aber zu diesem Zwecke verdünnte Säuren sich weniger eignen als destillirtes Wasser, weil die Berührung zwischen der Flüssigkeit und dem Metalle das Resultat beim Wasser weit langsamer modificirt als bei den Säuren, welche die Obersläche der Metalle schnell verändern.

#### §. 13. Gemeinsames Maass für Elektrometer.

Bei allen Elektrometern, welche neben einander, namentlich aber, welche an verschiedenen Orten gebraucht werden, liegt der Wunsch sehr nabe, sie rücksichtlich ihrer Angaben vergleichen zu können. Die Empfindlichkeit zweier Elektrometer ist nun eine ganz verschiedene je nach der Art der Prüfung, wie sich oben bei der Vergleichung des Dellmann'schen Apparats mit der Coulomb'schen Drehwaage ergeben hat. Soll also die Empfindlichkeit eines Instruments angegeben werden, so muß dieß in doppelter Rücksicht geschehen, ein Mal, wie groß seine Angabe ausfällt, wenn ihm Elektricität von einer bestimmten Spannung, aber in unbegränzter Quantität geboten wird, von welcher es, wie vom Pole einer Säule, gleichsam gesättigt wird; das andere Mal, welche Bewegung es vornimmt, wenn das mitgetheilte Quantum eine ganz bestimmte Größe hat.

Der Dellmann'sche Apparat erfordert dieselbe Rücksicht. Zwei solche Instrumente können gleiche Ausschlagswinkel geben, wenn der Pol derselben Säule mit dem Zuleitungsdrahte verbunden wird, während sie sich ganz verschieden gegen mitgetheilte gleiche Quantitäten verhalten, je nachdem der Zuleitungsdraht bei beiden eine verschieden große Obersläche hat, oder das ihn einschließende Röhrchen im einen durch Rückbindung einen größeren Theil der Elcktricität fesselt als im andern. Wollte man z. B. diese Instrumente in der Art, wie Romershausen sinnreich angiebt '), zur Beobachtung der Luftelektricität anwenden, so würde die Vergleichung durch Verbindung des Zuleitungsdrahtes mit dem Pole der Säule geschehen müssen; wollte man aber die Cavallo'sche Methode benutzen, welche am Ende doch zu genauen quantitativen Bestimmungen die geeignetste seyn dürste, so müssen wir die Instrumente 1) Poggendorff's Annalen, Bd. 69.

rücksichtlich des Ausschlags vergleichen, den sie bei gleichen mitgetheilten Elektricitätsmengen geben.

Zu letzterem Zwecke könnte man nun die oben gewünschte, überall mit gleicher Spannung versehene, galvanische Combination benutzen. Eine solche würde auf einer Kugel von bestimmter Dimension (Maasskugel) immer dasselbe Elektricitätsquantum aufhäufen, wenn man mit dieser einen bestimmten Polardraht in bestimmter Weise berührte, wobei jedoch über die Art der Isolirung und den Schutz der Kugel gegen den Einflus in der Nähe befindlicher, durch Bindung einwirkender Körper, ebenfalls das Nöthige fest-Hätte man sich über die Säule und gesetzt seyn müste. alle übrigen Umstände geeinigt, so würde man zweckmäßig das elektrische Quantum, welches von einem Elemente der Säule auf der Maasskugel aufgehäuft wird, zur Einheit der Quantität und die damit verbundene Dichtigkeit derselben zur Einheit der Dichtigkeit annehmen. Würden dann beim Dellmann'schen Apparate p Elemente durch Uebertragung mit der Kugel einen Ausschlagswinkel hervorbringen, welchem in der Tabelle II die Zahl z entspräche, so würde man nur mit  $\frac{p}{z}$  alle Zahlen dieser Tabelle zu multipliciren brauchen, um eine neue Tabelle zu bekommen, welche, sobald die Maasskugel als Ueberträger angewendet wird, die Quantität der auf ihr befindlichen Elektricität unmittel-

Es könnte aber unter manchen Umständen, und namentlich dann, wenn man verschiedene Ueberträger anwenden will, geeignet erscheinen, die Tabelle II so umzuformen, das sie die Elektricitätsmenge, welche wirklich in den Apparat getreten ist, unmittelbar in der als Einheit festgesetz ten Quantität ausdrückt. Dazu dient folgende Betrachtung.

bar in der vorgeschriebenen Einheit ausdrückt.

#### §. 14. Theilung der Elektricität zwischen einem Ueberträger und dem Apparate.

Da bei meiner Einrichtung des Dellmann'schen Apparats der Zuleitungsdraht, das Streifchen und der Waagebalken beliebig mit einander in Berührung gebracht und von einander getrennt werden können, so hält es nicht schwer das Verhältnis auszumitteln, in welchem die Elektricität zwischen einem Ueberträger, z. B. der Maaskugel, und dem Apparate sich theilt, ja auch in welchen Verhältnissen die Quantitäten in den einzelnen Theilen des Apparates sich befinden. Es lassen sich namentlich zu ersterem Zwecke verschiedene Methoden benutzen, welche alle nur mit leichten Rechnungen verknüpst sind, und von denen eine hier Platz finden möge.

Das Verhältnis, in welchem sich die Elektricität zwischen der als Ueberträger benutzten Kugel und dem Apparate theilt, sey das von m zu n. Dieses Verhältnis wird dasselbe seyn bei jedem mitgetheilten Elektricitätsquantum. Treibt nun eine in ihrer elektroskopischen Krast recht constante Säule das elektrische Quantum q auf die Kugel, so wird nach der Berührung des Zuleitungsdrahtes noch das

Quantum  $\frac{q \cdot m}{m+n}$  auf der Kugel sich befinden. Dem hier-

bei entstandenen Ausschlagswinkel entspreche die Zahl z der Tabelle II. Ueberträgt man, ohne den Apparat zu entladen, wiederholt und rasch hinter einander die Elektricität der Säule durch die Kugel an den Zuleitungsdraht, so wird im Apparate bald so viele Elektricität aufgehäuft, dass von der Kugel so gut wie keine mehr auf ihn übergeht '), also nach der Berührung des Zuleitungsdrahtes noch das Quantum q auf ihr sich befindet. Dem jetzt sich herausstellenden Ausschlagswinkel entspreche die Zahl Z der Tabelle II. Da nun:

$$\frac{q \cdot m}{m+n} : q = z : Z,$$

so ist:

$$\frac{m}{n} = \frac{z}{Z - z}.$$

<sup>1)</sup> Wäre z. B. die Kugel so klein, daß  $\frac{m}{n} = \frac{1}{2}$ , so würde doch nach 15-maligem Uebertragen nur noch  $\frac{1}{235}$  von der Elektricität derselben auf den Apparat hinübertreten.

Diese Methode ist sehr sicher, sobald die Säule aus so vielen Elementen besteht, dass die Ausschlagswinkel groß genug werden, und z so wie Z aus dem Mittel einer hinreichenden Anzahl von Versuchen bestimmt sind. Ist  $\frac{m}{n}$  einmal gefunden, so sieht man leicht, wie die am Ende des vorigen  $\S$  gewünschte Umformung der Tabelle II zu bewerkstelligen ist. Man überträgt mittelst der Maasskugel die Elektricität einer Säule von p Elementen an den Apparat; entspricht dem entstandenen Ausschlagswinkel die Zahl z der Tabelle II, so multiplicirt man alle ihre Zahlen mit  $\frac{pn}{z(m+n)}$ . — Es ist wohl noch nicht an der Zeit, bei diesen Punkten weiter zu verweilen, und mag das Angedeutete genügen.

I. Nachtrag über die elastische Nachwirkung beim Coconund Glasfaden, und die hygroskopische Eigenschaft des ersteren.

#### §. 15.

Nachdem W. Weber ') auf die elastische Nachwirkung bei den Seidenfäden aufmerksam gemacht hatte, konnte ihre Torsionskraft als Maass einer anderen Kraft nur mit Misstrauen benutzt werden. Weber hat diese Nachwirkung zunächst an longitudinal gespannten Fäden gemessen, dann auf ihr Vorhandenseyn bei Torsionen hingewicsen. Es liess sich daher vermuthen, dass selbst bei einem Faden von 8 bis 12 Zoll Länge eine geringere, aber etwas länger dauernde Torsion von erheblichem Einflusse seyn werde, in der Art, dass ein am Faden hängender Körper seine frühere Lage erst nach einiger Zeit wieder einnimmt. Der Dellmann'sche Apparat, wenn er frei von Luftströmungen ist, eignet sich dazu, diese Vermuthung zu bestäti-Man legt zu dem Ende den Waagebalken an das Streischen, und läst nun eine beliebige Torsion eintreten und einige Zeit andauern. Hebt man dann die Torsion auf,

1) Götting. gel. Anz., 1835, St. 8. - Poggend. Ann., Bd. 34, S. 247.

so sieht man bei gleichem Stande des Zeigers jetzt einen größeren Winkel zwischen Waagebalken und Streifchen, als vor der Torsion geherrscht hatte, sieht aber auch, wie dieser Winkel sich anfangs rascher, zuletzt ungemein langsam seiner früheren Größe nähert. Bei einem Faden von 8 Zoll Länge reichte eine Torsion von 40°, welche einige Minuten bestehen blieb, hin, eine Differenz von mehreren Graden im Stande des Waagebalkens herbeizuführen. Als 1080° Torsion während 10 Minuten gewirkt hatten, stellte sich nach Wiederherstellung des vorigen Zustandes der Waagebalken um 60° anders, wendete sich dann natürlich alsbald seiner früheren Stellung zu, doch verging, bevor er sie erreichte, eine beträchtliche Zeit; es betrug nämlich die Differenz von dem früheren Stande nach 2, 7, 16, 30 und 45 Minuten noch bezüglich 37, 18, 9, 5 und-4 Sobald wir also einer starken oder länger dauernden Torsion des Fadens zur Messung irgend einer abstossenden oder anziehenden Kraft bedürfen, können wir uns des Coconfadens nicht bedienen, wenn es auf Genauigkeit der Resultate ankommt, weil wir nicht wissen, wie viel von der scheinbar angewandten Torsion auf Rechnung der elastischen Nachwirkung zu bringen, also zu subtrahiren ist. Durch Versuche in der bezeichneten Weise lässt sich diess schwer ermitteln, weil zwischen dem Augenblicke, wo die Torsion aufgehoben, und demjenigen, wo nun zuerst beobachtet wird, immer einige Zeit verstreicht, gerade die. während welcher der Faden am eifrigsten seinem natürlichen Zustande wieder sich nähert.

Um also eine Anwendung auf unser Elektrometer zu machen, so taugt der Coconfaden nicht dazu, die Tabelle I des §. 8 zu bestimmen. Sollte indessen diese Tabelle für ein bestimmtes Instrument durch Anwendung eines Glasfadens gefunden seyn, so würde man jetzt, ohne sehr erhebliche Fehler befürchten zu müssen, zur Vermehrung der Empfindlichkeit den Glasfaden mit einem Coconfaden vertauschen können.

Es wird dann freilich die im folgenden §. bemerkte

Veränderlichkeit des Ladens einige Unbequemlichkeiten nach sich ziehen, indem die Richtung des frei am Faden hängenden Waagebalkens sich häufig verändert, so dass sie auch ohne Luftströme nicht mit der des Zeigers übereinstimmt. Eine erhebliche Schwierigkeit liegt aber nicht darin. Einestheils könnte man durch das im §. 20 angegebene Verfahren den Stand des Zeigers reguliren, wenn die Differenz zu groß geworden wäre; andererseits würde man das Verfahren der Correction wegen der Luftströmungen ganz eben so anzuwenden berechtigt seyn, wenn der Waagebalken ohne Luftstrom in seinem Stande mit dem des Zeigers nicht correspondirt, als wenn die Differenz ihrer Stände von Lufbewegung herrührt, nur dürfte dieselbe nicht zu groß geworden seyn, weil sonst die kleinen Rechnungsungenauigkeiten, welche mit jener Correctionsmethode verbunden sind, über das Maass der sonstigen Beobachtungsfehler hinausgehen würden.

Einen Coconfaden statt des Glasfadens anzuwenden, wird indessen nur dann von Nutzen seyn, wenn man ganz besondere Vorkehrungen gegen die Luftströme getroffen, z. B. den ganzen Apparat mit einer mehrere Zoll dicken Wasserschicht umgeben hat (§. 22). Bei der im §. 2 angegebenen Construction des Instrumentes sind die Luftströmungen immer noch von solcher Erheblichkeit, dass man einen längeren Coconfaden nur unter den günstigsten Umständen gebrauchen könnte, und die Torsionskraft eines 2 Fuss langen Glasfadens von äußerster Feinheit besser mit ihnen harmonirt.

## §. 16.

Beim Glase finden wir übrigens die elastische Nachwirkung ganz in derselben Weise wieder wie beim Seidenfaden, nur in viel geringerem Grade. Da meine Versuche über diesen Gegenstand blofs vorläufig gewesen sind und zu keinen ganz bestimmten Zahlengesetzen geführt haben, gebe ich nur einige Beispiele, um die Brauchbarkeit des Glasfadens zu den Elektrometern darzuthun. Sie beziehen sich auf einen Faden von nur 4 Zoll Länge und einer ziem-

lichen Stärke, woraus zu entnehmen ist, dass die Resultate bei einem langen und feinen Faden viel geringer ausgefallen seyn würden.

- a) Eine Torsion von 360 Grad brachte in einer Minute eine Drehung des Fadens hervor, welche 0°,5 betrug, und sich in etwa 3 Minuten verlor. Derselben Torsion, wenn sie 4, 16 und 480 Minuten belassen wurde, entsprachen Drehungen von 1°,8—3° und 6°. Diese verloren sich in beziehungsweise 13, 105 und 720 Minuten.
- b) Wurde 2 Minuten lang eine Torsion von 720°, das andere Mal von 1440° angewendet, so bestand die Wirkung in 2°,3 und 4°,7, und verlor sich in 40 und 98 Minuten.

Die Wiederherstellung des früheren Zustandes erfolgt überhaupt am raschesten gleich nach Aufhebung der Torsion, sehr langsam, wenn die alte Lage fast erreicht ist.

## §. 17.

Bei dem Coconfaden, welchen die Raupe aus zwei runden Fäden zusammenklebt und in vielen unregelmäßigen Windungen um sich herumwickelt, sehen wir, wie die beiden Fäden bald mehr, bald weniger um einander gedreht sind, bald auch streckenweise parallel laufen, und wie die sie verbindende und einhüllende Substanz aus Leim, Eiweiß und harzigen Theilen bald dünner, bald dicker sie überzieht, ja kleine Knötchen und Unebenheiten bildet, so daß das Ganze als ein aus zwei Theilen unregelmäßig gedrehter und zusammengeleimter Faden zu betrachten ist. Hängt an einem solchen Faden ein Gewicht, so werden schwerlich seine beiden Theile in gleicher Weise gespannt werden; je nach den Umständen wird an der einen Stelle der eine mehr tragen, an der anderen der andere, während diese Ungleichheit durch die Festigkeit der Hülle ausgeglichen wird. Dadurch kann durch das anspannende Gewicht auf diese Hülle an den einzelnen Stellen, wo die Fäden sich umeinanderwinden, eine drehende Kraft ausgeübt wer1, welche je nach der Größe des Gewichts einen durch Festigkeit der Hülle bedingten Grad der Torsion wirk-1 herbeiführt. Dieser Grad der Torsion muß sich dann ändern, wenn die Festigkeit der Hülle sich ändert, und 1 wird der Fall seyn, wenn Feuchtigkeit Einfluß auf se Festigkeit besitzen sollte.

Wirklich bemerkt man nicht nur an frisch in einen geneten Apparat gebrachten Fäden solche allmälig und langa erfolgende Veränderungen eines anhängenden Körpers, B. des Waagebalkens in einem Dellmann'schen Apparat, idern nach Monaten noch machen sie sich bemerklichtigemeine Gesetze aber giebt es nicht darüber, da die Begung an die individuelle Structur des bestimmten Fadens nüpft erscheint. Befestigt man in einem langen, hermech zu verschließenden Glase einen Faden, welcher unten e leichte, mit Marken versehene Kugel trägt, und taucht in dieß Glas in ein größeres Gefäß mit Wasser, welches durch eine untergestellte Weingeistflamme zu erwärn ist, so kann man sich von der hygroskopischen Nades Coconfadens leicht überzeugen. Einige Resultate cher Versuche theile ich hier mit.

- z) Ist das Glas, in welchem der Faden hängt, lufttrokken, so stellt sich meist bei Erwärmung des Wassers eine allmälige Drehung der am Faden hängenden Kugel ein, welche zuweilen mehrere ganze Umdrehungen derselben beträgt. Beim Sinken der Temperatur beobachtet man fast immer Rückdrehungen, wenn auch geringere.
- b) Bringt man Schwefelsäure auf den Boden des Gefäfses, so erfolgen die Rückdrehungen beim Erkalten des Wassers nicht, vielmehr pflegt die Drehung in demselben Sinne, doch sehr langsam, fortzuschreiten. Nimmt man nun das Glas vorsichtig aus dem Wasser, und bringt statt der Schwefelsäure einige Tropfen Wasser hinein, so entsteht eine Rückdrehung, welche bei Zunahme der Temperatur rasch wächst. In diesem Falle sah ich einmal die Kugel in Zeit

- von einer Viertelstunde an einem 4 Zoll langen Faden acht Umdrehungen machen.
- c) Verschiedene Fäden von demselben Cocon verursachen zuweilen unter gleichen Umständen Drehungen in entgegengesetztem Sinne; auch zeigen sich dieselben Umstände, wenn solche Fäden angewendet werden, welche durch Zerspaltung eines Coconfadens in seine beiden Theile entstanden, von dem Ueberzuge aber nicht befreit sind 1).
- d) Kocht man den Coconfaden in Seifenwasser, so befreit man ihn von der einhüllenden Substanz, und theilt ihn dadurch von selbst in seine beiden Hälf-Bei einem der so präparirten Fäden konnte ich durchaus keine Veränderungen im Stande der anhängenden Kugel beobachten, es mochte Schwefelsäure oder Wasser in dem Gefässe seyn; bei einem andern aber zeigten sie sich. Hier war Schwefelsäure im inneren Gefässe, und das außen befindliche Wasser blos der Lufttemperatur ausgesetzt. Noch nach einem Monate dauerte die Bewegung fort, welche täglich in demselben Sinne einige Grade ausmachte. Vielleicht war dieser Faden nicht vollständig von den einhüllenden Substanzen befreit. Uebrigens bemerke ich auch, dass die so gereinigten Fäden auch die Eigenschaft der elastischen Nachwirkung meist in viel geringerem Grade besitzen als der rohe Coconfaden.

## Nachtrag über die Luftströmungen in geschlossenen Gefäsen.

## §. 18.

Die hinreichend bekannten Luftströmungen in geschlossenen Gefäsen treten mehrfach dem Gebrauche der Drehwaage hindernd entgegen, so das ich mich viel mit ihnen beschäftigen musste. Dieser Umstand mag es entschuldigen, wenn ich über sie einige Erfahrungen mittheile, in der Hoff-

<sup>1)</sup> Man weicht sie vor dem Zerspalten einen Augenblick in destillirtem Wasser ein.

g, dass vielleicht einem oder dem andern Physiker mit n gedient sey.

Die Ursache der Bewegung der Luft in einem geschlosen Gefässe ist natürlich nur die Verschiedenheit der Temtur in den einzelnen Theilen desselben. Danach ist auch Natur der Bewegung im Wesentlichen durch die Schwere ingt, d. h. die Luft circulirt in lothrecht stehenden Ebc-. Die Ursachen der ungleichen Temperatur der einge-

- ossenen Luft, und davon abhängig, die Natur der jenaligen Bewegung können aber verschiedener Art seyn.
- Werden die Seitenwandungen eines cylinderartigen Gefäses, denn solche wollen wir uns hier denken, mit
  flachem Boden und Deckel, in ganz symmetrischer
  Weise erwärmt, z. B. durch Veränderung der Lufttemperatur aussen, oder erkalten sie symmetrisch, so
  erfolgen auch symmetrische Strömungen, d. h. solche,
  bei welchen der mehr horizontale Weg der Luft von
  den Seitenwandungen nach der Axe des Gefäses und
  umgekehrt gerichtet ist. Bei solchen Bewegungen kann
  von einer drehenden Wirkung auf einen in der Axe
  aufgehängten einarmigen oder zweiarmigen Hebel keine
  Rede seyn, eben so wenig als wenn der ganze Boden oder seine Mitte allein erwärmt, oder als wenn
  der ganze Deckel oder seine Mitte allein kälter gemacht würde.
- Haben aber die Seitenwandungen dauernd eine verschiedene Temperatur, oder erfolgt die Aenderung der Wärme in den Wänden nicht vollkommen symmetrisch, oder, wenn dieses auch, befindet sich im Innern außerhalb der Axe des Gefäßes ein Körper von einiger Erheblichkeit, so erfolgen Strömungen, welche im Allgemeinen den Charakter haben, daß sie auf einen in der Mitte hängenden, nicht mit ihrer Richtung übereinstimmenden einarmigen Hebel immer, auf einen gleicharmigen doppelten meistentheils drehend wirken. Ganz allgemein ausgedrückt, wird die lothrechte Ebene der stärksten Strö

mung durch den wärmsten und kältesten Punkt des Gefässes gerichtet seyn, wie aber im Einzelnen die Bewegung überall sich gestaltet und wie viel von der eingeschlossenen Luft in sie hineingezogen wird, hängt von der Form des Gefässes und der Lage der ungleich erwärmten Stellen ab.

Ein Fall, wo die Seitenwandungen beständig ungleiche Temperatur besitzen, ist der, wenn es von Glas und unter Verhältnissen aufgestellt ist, wo die Wärmestrahlung nicht durchaus genau nach allen Seiten dieselbe ist. Dieses ist nun aber weder im Freien noch im Zimmer jemals der Fall. Namentlich in letzterem werden regelmässig nach den Fenstern und nach dem Innern der Stube hin, meist also nach gerade entgegengesetzten Richtungen, ungleiche Strahlungsverhältnisse herrschen. In diesem Falle sind die Vorgänge sehr complicirter Art. Die Größe der Einstrahlung von Wärme auf der wärmeren und der Ausstrahlung auf der kälteren Seite werden abhängig seyn von dem Verhältniss der Temperatur der umgebenden strahlenden Körper zur Gesammttemperatur der Glaswände, oder was meist dasselbe seyn wird, der das Glas umgebenden Luft. Mögen diese Verhältnisse aber auch seyn, welche sie wollen, immer wird die der wärmeren Gegend zugewendete Seite des Glases wärmer seyn als die andere, entweder weil sie weniger Wärme ausstrahlt, oder weil sie mehr eingestrahlte Wärme absorbirt, indem nach der thermanen Natur des Glases die von ihr durchgelassenen Strahlen ebenfalls die entgegengesetzte Glaswand größtentheils durchdringen. Dabei werden die seitlich liegenden Wände mehr indifferent bleiben, wegen der mit der Größe der Winkel wachsenden Reflexion der Wärme.

Stellt man ein solches Glas zwischen den geheizten Ofen und ein Fenster, von beiden in gehöriger Entfernung, so kann man durch vorsichtiges Einbringen kleiner Tabackswolken die Bewegung der Luft sehr gut beobachten <sup>1</sup>). Man sieht

<sup>1)</sup> Man führt durch die durchbohrte Glaswand vorsichtig ein dünnes Glasrohr, in welches man recht dichten Tabacksrauch geblasen hat, und schiebt

sieht da bei einem cylindrischen Gefäse wie die Bewegung der Luft in aufrechtstehenden Rechtecken erfolgt, nach der Mitte zu mehr in runden Linien; wie alle diese Bahnen mehr oder weniger parallel neben einander liegen, so dass die seitlichen Rechtecke immer schmaler werden; wie die Luft in den größten Rechtecken am schnellsten sich bewegt, je nach den Wärmeverhältnissen in einem gewöhnlichen Wasserglase nach 10 bis 20 und mehr Secunden einen Kreislauf vollendend; wie endlich in der Mitte oder nahe bei ihr eine Stelle ist, welche an der Bewegung kaum wahrnehmbar Theil nimmt. Ueber und unter dieser Mitte haben wir also Bewegungen, welche die Windfahne in entgegengesetzte Richtungen stellen würden.

Luftbewegungen in dem hier allgemein bezeichneten Charakter werden auch in den beiden anderen Fällen eintreten. Hätte man durch irgend welche Vorsichtsmassregeln die Ungleichheit der Einwirkung von strahlender Wärme vermieden, es wäre aber das Gefäs in der Art construirt, dass seine seitlichen Wandungen an Temperaturänderungen der äußeren Luft nicht symmetrisch Antheil nehmen, so würden ähnliche Strömungen entstehen. Ebenso, wenn im Innern außerhalb der Axe ein Körper von einiger Erheblichkeit, namentlich aus einer Substanz von bedeutender specifischer Wärme bestehend, sich befände, oder wenn ein guter Wärmeleiter, z. B. ein Draht, durch eine schlechtleitende Wandung in das Innere des Gefässes hineinragte. In beiden letzteren Fällen wird, auch bei symmetrischer Erwärmung oder Erkaltung der Gefässwände zu einem Strome Veranlassung gegeben, welcher bei raschen Aenderungen der Temperatur zu einer besonderen Heftigkeit anwachsen kann.

§. 19.

Es entsteht nun die Frage, wie die Luftströmungen auf

in dem Rohre seinen nicht ganz anschließenden Strickstock langsam vorwärts. Dadurch tritt eine kleine concentrirte VVolke in das Glas, deren Bewegung, auch wenn sie sich zu langen Fäden ausgezogen hat, man ziemlich lange beobachten kann. einen doppelten Hebel von gleicher Beschaffenheit der Arme, welcher über oder unter der Mitte des Gefässes in dessen Axe aufgehängt ist, drehend einwirken können. Wollten wir eine Windfahne, welche auf beiden Seiten der Axe, um welche sie sich dreht, ganz gleich wäre, einem regelmäßigen Winde aussetzen, so würden wir vergeblich auf ihre Bewegungen warten. Dass in unserem Falle dennoch eine richtende Kraft sich zeigt, ist der Beweis, dass die horizontal drehende Wirkung der Luftbewegung von der Mitte aus nach der Seite, wo der Strom hingeht, eine andere ist, als von der Seite, wo er herkommt. den Beobachtungen mit Tabacksdampf bemerkt man, dass der Rauch in der Regel beim Aufsteigen näher an der Glaswand ist und schneller sich bewegt, als beim Herabsteigen, und dass damit verbunden die Stelle im Glase, welche an der Bewegung den wenigsten Antheil nimmt, aus der Mitte gerückt und näher an der warmen Seite liegt. Umgekehrt sindet sie sich zuweilen näher an der kalten Seite, und es wird die Bedingung für die eine oder die andere dieser Erscheinungen wohl darin zu suchen seyn, auf welcher Seite die größte Differenz zwischen der Temperatur der Glaswand and der der eingeschlossenen Luft sich befindet, ob also die Bewegung mehr von der Erwärmung oder mehr von der Erkaltung an einer bestimmten Stelle herrührt, ebenfalls auch davon, wie weit der Breite nach auf den entzegengesetzten Seiten die ungleichen Temperaturen sich erstrecken.

Will man aber genauer für die einzelnen Stellungen der Hebelarme die richtende Kraft der Luftströmung erforschen, so muß man sie durch die Torsion eines Glasfadens, an welchem ein einarmiger Hebel ') hängt, kennen zu lernen suchen.

#### §. 20.

Haben wir einen solchen Hebel in seinem Schwerpunkte an einen Glasfaden befestigt, welcher von der Drehungsaxe

Einen feinen Silberdraht läst man, um das Gegengewicht am kurzen Arme zu bilden, am einen Ende in der Lampe zu einer Kugel zusammenlausen.

eines über einem getheilten Kreise spielenden Zeigers getragen wird, während die Stellung des Hebels an einem a**nderen Kr**eise abgelesen werden kann, so ist uns die Lage, bei welcher er ohne Torsion des Fadens hängt, noch unbekannt, weil wir die Bewegung der Luft im Innern des Gefäses nicht sehen, also nie wissen können, ob seine Richtung mit der des Stromes übereinstimmt, oder ob er von demselben gedreht sey. Um die Lage, in welcher er ohne Luftstrom hängen würde, kennen zu lernen, müssen wir den Zeiger nach und nach auf gleiche Winkel von der Größe  $\frac{180^{\circ}}{n}$  so lange fortrücken, bis er einen ganzen Umlauf gemacht hat, und zu gleicher Zeit die Stände des Hebels notiren. Haben sich während dieser Zeit die Wärmeverhältnisse nicht geändert, so werden die mit Punkten auf einer Kreislinie aufgetragenen Stellungen des Hebels gegen einen gewissen Durchmesser paarweise symmetrisch liegen. Dieser Durchmesser giebt die Richtung des Hauptstromes an. Die Symmetrie in den Ständen des Hebels zu beiden Seiten der Windrichtung ist fast immer sehr vollständig. ist dadurch zu dem Schlusse berechtigt, das arithmetische Mittel aller Differenzen zwischen den Wänden von Hebel und Zeiger der Winkel sey, um welchen der Stand des Hebels von dem des Zeigers abweicht, wenn kein Luftstrom im Inneren des Gefässes stattfindet. Indem man nun den Zeiger auf seinem Träger um diesen Winkel dreht und dann wieder befestigt, hat man die Gewissheit erlangt, dass Hebel und Zeiger in ihren Richtungen genau übereinstimmen müssen, wenn keine Kraft drehend auf den ersteren wirkt.

Diese Methode, die Richtung des Hebels kennen zu lernen, welche ihm ohne Torsion des Fadens zukommt, ist durchaus brauchbar, wenn man die Winkel, um welche man den Zeiger dreht, nicht allzugroß nimmt, und die Wärmeverhältnisse, wofür man schon sorgen kann, nicht zu sehr schwanken. Betragen die Winkel etwa 20° und macht man mehrere solcher Drehungsreihen, so weichen die Mittel der

Differenzen, welche aus jeder Reihe gewonnen sind, in der Regel nicht um 0°,1 von einander ab. Derselben Methode bedient man sich natürlich bei dem zweiarmigen Hebel, welcher im Elektrometer gebraucht wird, und zwar, sobald er nur vollkommen horizontal hängt, mit noch größerer Genauigkeit des Resultats.

§. 21.

Jetzt können wir die im Anfange des §. 20 aufgestellte Frage beantworten. Vergleicht man die Torsionen des Fadens, welche durch die Einwirkung des Luftstroms auf den einarmigen Hebel hervorgebracht sind, so sieht man, dass diese Wirkungen meist bedeutender werden, wenn der Hebel mit der Richtung des Windes, wohin er weht, einen spitzen Winkel bildet, als wenn er denselben spitzen Winkel mit der Richtung macht, woher der Wind kommt; sehr selten zeigt es sich umgekehrt. Ist also der Hebel zweiarmig und steht er nicht rechtwinklig zur allgemeinen Strömungsrichtung, so wird auf den einen Arm ein stärkerer Druck ausgeübt, als auf den anderen, und somit tritt die Erscheinung ein, dass ein zweiarmiger Hebel immer das Bestreben zeigt, sich in die Windrichtung zu stellen. Weicht er von ihr um 90° ab, so ist er gewissermaßen überschlägtig, so gut wie der einarmige, wenn er nach der Richtung zeigt, woher der Wind kommt, d. h. es wird bei sehr schwachem Faden und starkem Luftstrome schwer, die Torsion so zu reguliren, dass diese Stände gerade eintreten.

§. 22.

Aus dem Vorigen werden sich die Mittel ergeben haben, ein Gefäss so einzurichten, dass man von den Luftströmungen möglichst wenig zu leiden habe.

- a) Man bringe den Waagebalken möglichst in der Mitte der Höhe des Gefäses an.
- b) Man vermeide sorgfältig einen unsymmetrischen Bau desselben und hüte sich vor dem Anbringen von Körpern im Inneren außerhalb der Axe, welche zu Strömungen Veranlassung geben können. Man vermeide also z. B. einen Draht von einiger Dicke durch die Seitenwand oder seitlich durch den Deckel einzuführen.

- c) Man bediene sich nicht gläserner Gefäse, wenn man nicht besondere Massregeln gegen die Wärmestrahlung vornehmen will. Solcher Vorkehrungen kenne ich nur eine einzige genügende. Es ist die, den ganzen Apparat mit einer mehrere Zoll dicken Wasserschicht zu umgeben, dazu aber noch, wenn man es mit directem oder auch nur stark reflectirtem Sonnenlichte zu thun hat, eine Metallkapsel über den ganzen Apparat zu stülpen, welche zwei Oeffnungen zum Beobachten hat. Fehlt dieser Metallhut, so wirkt das Sonnenlicht mit enormer Heftigkeit, da die Paar Zoll Wasser nicht vermögend sind, die Strahlen dieser hohen Wärmequelle zu absorbiren. Es ist interessant zu sehen, wie, trotz der Wasserhülle, der Waagebalken vom Sonnenlichte gerichtet wird, wie also, denn eine andere Wirkung ist nicht vorauszusetzen, die innere Seite des Glases, welches außen vom Wasser umspült wird, dennoch so stark sich erwärmt. --Ein so von Wasser umgebenes Elektrometer habe ich mit großem Nutzen gebraucht, und dabei von den Luftströmungen so wenig zu leiden gehabt, dass sie größtentheils ganz unbeachtet bleiben konnten. -Will man das Einschließen in Wasser vermeiden, so schützt eine bewegliche Metallkapsel mit Oeffnungen oder Röhrchen zum Beobachten schon ziemlich.
- d) Ganz brauchbar und zweckmäßig rücksichtlich geringer Luftströmungen habe ich Gefäße gefunden, bei denen der Körper aus dickem Metall bestand, ein Dekkel von Spiegelglas aber in der Mitte das den Faden einschließende Glasrohr trug. Ist der Bau eines solchen Gefäßes und die Art, wie im Inneren die Gegenstände angebracht sind, möglichst symmetrisch, und schützt man noch dazu durch einen breiten Blechring das Ganze, so kann man die Luftströmungen in den nöthigen Schranken erhalten. Auch hier muß man sich durch Schirme oder Rouleaux des directen oder stark reflectirten Sonnenlichts erwehren.

## II. Ueber Ströme con Flaschensäulen (Cascadenströme); con H. VV. Doce.

Eine große Anzahl elektrischer Wirkungen hängt nicht allein davon ab, wie viel positive und negative Elektricität überhaupt sich abgleicht, sondern auch davon, in welcher Zeit diese Abgleichung erfolgt. Dadurch ist unmittelbar ein doppeltes Verstärkungsprincip für diese Wirkungen gegeben, nämlich Vermehrung der Elektricitätsmenge bei gleichbleibender Entladungsdauer, oder Verminderung der Entladungsdauer bei gleichbleibender Elektricitätmenge. Wie fruchtbar dieses letztere Princip in Beziehung auf Inductionselektricität sey, habe ich in früheren Abhandlungen (Untersuchungen im Gebiete der Inductionselektricität. Berlin 1842, b. Reimer) nachgewiesen. Die folgenden Untersuchungen zeigen, daß es auch in dem Gebiete der Reibungselektricität eine beachtenswerthe Anwendung findet.

Vier Batterien, jede von 1000 Quadratzoll innerer Belegung und bestehend aus fünf Flaschen, wurden auf vier Isolirschemel aufgestellt. Die gut mit Schelllack überfirnisten Glasfüsse derselben waren 25 Zoll hoch bei 1 Zoll Durchmesser, an den mit Stanniol bekleideten kreisförmigen Platten derselben doppelt durchbohrte Drahtklemmen befestigt. Die Innenflächen dieser vier Batterien B. B. B. B. mögen mit i, i, i, i, bezeichnet werden, die Außenflächen mit a, a, a, a. Die Innenfläche i, der ersten Batterie B, war mit dem Conductor einer kräftigen Elektrisirmaschine verbunden, die Aussensläche der letzten B. mit der inneren Belegung einer Lane'schen Maassslasche, deren überspringende Funken die Elektricitätsmenge bestimmten. Die Batterien selbst waren unter einander stufenweise (par cascade) zu einem ganzen System, einer Flaschensäule ') vereinigt, d. h. die Aussenfläche jeder mit der inneren der

<sup>1)</sup> Wenn man die Combinationen galvanischer Elemente unter einander und elektrischer Flaschen unter einander consequent bezeichnen wollte.

folgenden, also a, mit i, a, mit i, a, mit i, die Verbindungsdrähte von Kupfer, auch an den Innenflächen mit quer durchbohrten Drahtklemmen befestigt. Geschah nun vermittelst des Ausladers die Entladung zwischen der äuseren Belegung a, der vierten Batterie und der inneren i, der ersten, so entstanden gleichzeitig in den getrennten Drähten vier Entladungsströme, nämlich einer im Schliefsungsbogen i, a, durch einen Funken vermittelt, und drei ohne Funkenbildung in den Verbindungsdrähten a, i, a, i, a, i. Bei dem darauf folgenden Versuch wurde, nachdem aus a. dieselbe Funkenzahl an der Maassslasche erhalten worden, die Verbindung der dritten und vierten Batterie zwischen  $a_3$  und  $i_1$  aufgehoben, und nun  $a_3$  durch den Schliessungsbogen mit i, verbunden, in welchem Fall drei Entladungsströme i, a, a, i, a, i, entstanden. In gleicher Weise erfolgte darauf die Entladung zwischen i, und  $a_2$ , zuletzt zwischen  $i_1$  und  $a_2$ .

Nach Biot's Versuchen (Traité, II, ch. 10, p. 407) ist, wenn E die Elektricitätsmenge auf  $i_1$  ist und mE die auf  $a_1$ , wo m den von der Entfernung beider Belegungen von einander und der Isolationsfähigkeit der Zwischenschicht abhängigen Bindungscoëfficienten bezeichnet, dann  $m^2 E$  die auf  $a_2$ ,  $m^3 E$  die auf  $a_3$ ,  $m^4 E$  die auf  $a_4$ . Bei den angegebenen Versuchen wurde also nach einander die Elektricitätsmenge E abgeglichen mit den Elektricitätsmengen mE,  $m^2 E$ ,  $m^3 E$ ,  $m^4 E$ .

Bei allen elektrischen Verstärkungsapparaten befinden

so würde es passend seyn für die Verbindung gleichartiger Flächen den Namen Batterie, für die alternirende Verbindung den Namen Säule in beiden Gebieten zu behalten. 10 galvanische Elemente gleichartig verbunden, d. h. Zink mit Zink, Kupfer mit Kupfer würde eine Batterie von 10 Ketten oder Elementen genannt werden, dieselben Elemente alternirend verbunden, Zink mit Kupfer u. s. f. eine Säule von 10 Elementen seyn. Eine fünfgliedrige Säule einer Batterie zu 10 Elementen würde die Combination von 50 sogleich genau bezeichnen, wie sie erfolgt ist. In demselben Sinn wird eine viergliedrige Säule von Batterien zu fünf Flaschen heißen, dass vier Batterien, jede von fünf Flaschen, par cascade mit einander verbunden sind.

sich zwei Elektricitätsmengen, deren Verhältnis 1: m, eine mitgetheilte E und eine durch Vertheilung erregte mE auf zwei gleichen Flächen S. Alle bisherigen Untersuchungen über Schlagweite, Erwärmung, Magnetisirungserscheinungen, Induction und physiologische Wirkungen haben sich, abgesehen von der Veränderung des Schließungsbogens, darauf beschränkt, bei gleichbleibender Oberfläche die Elektricitätsmenge zu verändern, oder dieselbe Elektricitätsmenge auf verschiedene Oberflächen zu bringen. Hier wird 1: m verändert, während E und S dasselbe bleibt.

#### 1) Erwärmung.

Mehrere gut unter einander übereinstimmende Versuchsreihen ergaben an einem in den Schließungsbogen eingeschalteten elektrischen Luftthermometer, wenn t die bei der Entladung der ersten Batterie erregte Wärme bezeichnet, folgende einfache Beziehung:

Schließungs- bogen.	Verhältniss der <i>E</i> auf beid. Flächen.	Erwärmung.	
i, a,	1 : m	t	
$i_1 a_2$	$1:m^2$	2 t	
$i_1 a_3$	$1:m^{3}$	3 <i>t</i>	
i <sub>1</sub> a <sub>1</sub> i <sub>1</sub> a <sub>2</sub> i <sub>1</sub> a <sub>3</sub> i <sub>1</sub> a <sub>4</sub>	$1:m^4$	4 t	

Verbindet man nach der Ladung der stufenweise verbundenen Batterien sämmtliche innere Belegungen unter einander, ebenso sämmtliche äußere, verwandelt man also die Flaschensäule aus 4 Elementen in eine Batterie von vierfacher Obersläche, so wird auf der inneren Belegung  $i_1 + i_2 + i_3 + i_4$  die Elektricitätsmenge  $E(1 + m + m^2 + m^3)$ , auf der vereinigten äußeren  $a_1 + a_2 + a_3 + a_4$  hingegen  $mE(1+m+m^2+m^3)$  sich finden, das Verhältniß beider also dasselbe seyn, als auf der ersten Batterie, nämlich 1:m. Da nun m ein Bruch ist, der sich wenig von der Einheit unterscheidet, indem der Ueberschuß der freien Elektricität über die gebundene stets ein geringer Theil der Gesammtelektricität ist, so wird jetzt nahe die vierfache Elektricitätsmenge auf der vierfachen Obersläche sich besinden. Da aber für diese Anordnung nach den Versu-

chen von Riefs sich die Erwärmung wie das Quadrat der Elektricitätsmenge dividirt durch die Oberfläche verhält, so wird sie 4t seyn, also dieselbe als bei der Entladung par cascade zwischen  $i_1 a_4$ . Daraus folgt:

Verbindet man die erste innere mit der letzten äußeren Belegung einer Reihe stufenweise mit einander verbundener Batterien, so wird bei dieser Entladung im Schliefsungsbogen dieselbe Wärme entwickelt, als wenn, nachdem alle inneren und alle äußeren Belegungen mit einander verbunden worden sind, die Entladung esfelgt.

Es ist gerade ein Jahrhundert verslossen, seitdem Franklin die Ladung par cascade als ein Mittel vorschlug, eine große Anzahl Flaschen mit einer geringen Anzahl Umdrehungen zu laden. Man habe zuerst die stusenweise verbundenen zu laden, dann sie gleichartig, d. h. alle Innenstächen unter einander, und ebenso die Außenstächen zu verbinden. Dieser Vorschlag findet sich unverändert bis in die neuesten Lehrbücher wiederholt, nur mit dem von Biot gegebenen Zusatz, man müsse, um empfindliche Entladungen und Verluste der Elektricität zu vermeiden, die Verbindungsdrähte nicht auf die Batterien legen, sondern werfen. Dieser Vorschlag zeigt, daß man sich das, was eine Entladung einer Flaschensäule von der einer gewöhnlichen Batterie unterscheidet, weder experimental noch theoretisch klar gemacht hat.

Schaltet man das Thermometer in den Verbindungsdraht  $a_1 i_2$  ein, so steigt die Wärme, wenn die Entladung nach einander durch die Schließungsbogen  $i_1 a_2$ ,  $i_1 a_3$ ,  $i_1 a_4$  erfolgt. Sie ist in allen Verbindungsdrähten  $a_1 i_2$ ,  $a_2 i_3$ ,  $a_3 i_4$  dieselbe, wenn alle vier Batterien durch Verbindung von  $i_1$  mit  $a_4$  entladen werden, und nahe gleich der im Schließungsbogen selbst erhaltenen. Bei gleichen Verbindungsdrähten erfolgen also im Schließungsbogen dieselben Wärmeerscheinungen als in den einzelnen Verbindungsdrähten, d. h. die in jedem Drahte erregte Wärme nimmt stets im Verhältnis der Anzahl der mit einander verbundenen Batterien zu.

Da bei der Entladung einer auf einer gegebenen Ober-

fläche befindlichen Elektricitätsmenge durch Verlängerung des Schliesungsbogens, Verdünnung desselben und Einschalten schlechter Leiter der physiologische und thermische Effect vermindert wird, und diese Verminderung durch eine in bestimmten Fällen nachweisbare Verlängerung der Entladungsdauer sich erklären läst, so wird es gerechtsertigt erscheinen, einen gesteigerten Effect einer Verkürzung der Entladungsdauer zuzuschreiben. Bei dem Zwischendrahte  $a_i$  ist stets dieselbe Elektricitätsmenge auf derselben Oberfläche, die Entladung mag durch den Schließungsbogen i, a, oder i, a, erfolgen, dennoch ist der thermische Effect im ersten Falle viel bedeutender als im letzten. Die Veränderung der Entladungsdauer kann also nur allein der Grund der Erscheinung seyn, und es fragt sich, wodurch sie selbst bedingt wird.

Es ist bekannt, dass wenn man von der inneren Belegung einer isolirt aufgestellten Batterie den Ueberschuss freier positiver Elektricität durch ableitende Berührung entfernt, ein entsprechender Antheil negativer auf der äußeren Belegung frei wird, der, wenn er wieder entfernt wird, inwendig einen neuen positiven Ueberschuss hervortreten lässt, wodurch endlich auf diese Weise durch eine große Anzahl alternirender Funken die Batterie entladen wird. Wenn nun, wie Volta annimmt, bei der momentanen Entladung durch gleichzeitige Berührung beider Flächen dasselbe stattfindet, nur in unmittelbar an einander sich anschließenden Zeitintervallen, so sieht man ein, dass die Summe der einzelnen Entladungen einen desto kürzeren Zeitraum ausfüllen wird, jemehr Elektricität in jeder einzelnen Entladung verschwindet. Diess hängt ab von dem Ueberschufs (1-m) E der freien Elektricität über die gebundene; je größer also der Unterschied der Elektricitätsmenge auf beiden Oberslächen ist, desto kürzer wird die Entladungsdauer werden. Die mit Zunahme der Differenz 1-m gesteigerte Wärme würde auf diese Weise in der dadurch veränderten Entladungsdauer ihre Erklärung finden.

Bei dieser Annahme sind die Zwischenströme ohne Ein-

flus auf die Erscheinung, sie verändern nur in derselben Weise, als diess im Schließungsbogen erfolgt, ihre Entladungsdauer, weil die auf der Fläche  $i_1$  und  $a_4$  stattsindende Veränderung nothwendig gleichzeitig auf die Elektricität der Flächen  $a_1$  und  $a_4$  reagirt, diese auf  $i_2$  und  $a_3$  u. s. f. Das ganze System verbundener Ströme befolgt also einen ähnlichen Verlauf der Erscheinungen als der Entladungsact des Schließungsbogens.

Es ist aber auch möglich, dass in der Verbindung mehrerer Ströme zu einem sich gleichzeitig entladenden Systeme der Grund der Beschleunigung liegt. Indem nämlich jedes freiwerdende + E ein gleichzeitig freiwerdendes - E vorfindet, mit dem es sich neutralisiren kann, so kann dadurch die zum Abgleichen nothwendige Zeit in dem Verhältniss der Anzahl der mit einander verbundenen Ströme vermindert werden.

Die erste Annahme setzt voraus, das dieselben Erscheinungen bei von einander getrennten Batterien sich zeigen würden, welche bei gleicher Obersläche und gleicher Elektricitätsmenge auf der inneren Belegung sich durch ihre Glasdicke oder das Isolationsvermögen ihrer Zwischenschicht in der Weise von einander unterschieden, dass auf ihren respectiven äußeren Oberslächen sich die Elektricitätsmengen mE,  $m^2E$ ,  $m^3E$ ,  $m^4E$  besänden. Eine solche directe Vergleichung konnte nicht angestellt werden, da die dazu erforderlichen Apparate nicht zu Gebote standen  $^1$ ).

Für die zweite Annahme kann angeführt werden, dass ihr die Resultate der Versuche wenigstens in der Weise nicht widersprechen, dass jede in einem der Zwischendrähte vorgenommene Veränderung bei gleichbleibendem Schliefsungsbogen alle Ströme, die zu einem System verbunden sind, gleichmäsig afficirt.

Schaltet man nämlich einen Neusilberdraht in den Schliefsungsbogen ein, so wird die Erwärmung desselben mit zunehmender Länge des Neusilberdrahts immer mehr vermin-

<sup>1)</sup> Aussallend ist es, dass man noch nie zu ermitteln gesucht hat, welche Function der Enssernung der Bedingungscoöfficient m ist.

dert. Dasselbe erfolgt bei Einschaltung des Neusilberdrahts in einen Verbindungsdraht.

Ein nasser Faden von hinreichender Länge hebt in beiden Fällen alle Wirkung auf das elektrische Luftthermometer auf.

Der Entladungsfunke verliert dabei seine weiße Farbe und wird orange. Er tönt schwach und zündet Pulver. Bei starken Ladungen und einer großen Anzahl mit einander verbundener Batterien löst sich der Funke, wenn der Faden nicht sehr lang ist, in einzelne weiße Funken auf, und zündet Pulver nicht, sondern verstreut es.

Bei allen am Thermometer erhaltenen Resultaten, dasselbe mochte sich im Schließungsbogen selbst oder in einem Verbindungsdraht befinden, zeigte sich die entwickelte Wärme dem Quadrate der Elektricitätsmenge proportional, wie diess für die Entladung gewöhnlicher Batterien bekannt ist. Um genaue Resultate zu erhalten, muß man daher nicht mit einzelnen Flaschen, sondern mit größeren Batterien die Versuche anstellen, damit, wenn man nicht genau die Erregung bei dem letzten überschlagenden Funken schliefst, der dadurch entstehende Fehler keinen erheblichen Einfluss auf das Resultat habe. Auch müssen die Ständer so vollkommen wie möglich isoliren, weil bei einer ungleichen, nicht vollkommenen Isolation derselben die Entladungsflasche an der letzten äußeren Belegung nicht ein Maaß für die Ladungen der einzelnen Batterien abgiebt. Der Einfluss, welchen die Ungleichheit der Flaschen auf die Resultate ausübt, kann dadurch beseitigt werden, dass man die einzelnen Batterien in Beziehung auf ihre Aufeinanderfolge unter einander vertauscht.

Die am Thermometer gewonnenen Resultate erhielten eine entschiedene Bestätigung durch eine ausführliche Versuchsreihe über Drahtschmelzen. Die geschmolzene Drahtlänge ist im Schließungsbogen  $i_1a_4$  am größesten, und nimmt continuirlich mit Verminderung der Anzahl der verbundenen Batterien bis zum Schließungsbogen  $i_1a_1$  ab. Da nun dieselbe Steigerung in den Zwischendrähten stattfindet, wenn

die Zahl der combinirten Batterien allmälig vermehrt wird, so können bei vier Batterien vier Drahtlängen gleichzeitig geschmolzen werden, welche, jede einzeln, größer sind als die bei einer Batterie schmelzbare.

#### 2) Magnetisiren.

Die Zunahme des Magnetisirungsvermögens wurde auf folgende Art erhalten. Die zu magnetisirende Nadel wurde zuerst in ihrer Spirale in den Schliessungsbogen i, a, eingeschaltet. Darauf wurde sie, nachdem sie eine bestimmte Polarisation erhalten hatte, in umgekehrter Lage in die Spirale gelegt und diese in den Schliessungsbogen i, a, aufgenommen. Sie zeigte sich nun umgekehrt magnetisirt. Eine neue Umkehrung erfolgte, wenn sie nun in ihrer ursprünglichen Lage im Bogen i, a, sich befand, eine vierte endlich, wenn sie von Neuem in umgekehrter Lage in die Spirale gebracht war, welche zuletzt in den Bogen i, a, aufgenommen war. Diess zeigt unmittelbar, dass die nächstsolgende Magnetisirung jedesmal die stärkere war. Dieselben Umkehrungen werden für die stets im Verbindungsdraht a. i. befindliche Nadel erhalten, wenn die Entladung nach einander durch die Schliessungsbogen i, a, , i, a, , i, a, , i, a, erfolgte.

Bekanntlich hat Savary gefunden, dass, wenn man eine elektrische Batterie durch einen geradlinig ausgespannten Draht entladet, Stahlnadeln, welche senkrecht auf seine Richtung in verschiedenen Entfernungen von ihm sich befinden, nicht in gleichem Sinne magnetisirt werden, sondern mehrfache Wechsel ihrer Polarität zeigen, so dass also normale Magnetisirungen mit zunehmender Entfernung durch Null in anomale übergehen, diese wiederum in jene und so fort. Eben so hat er nachgewiesen, dass bei gleichbleibender Entfernung eine Veränderung der Stärke der Entladung ähnliche Umkehrungen hervorruft. Ich habe an einem anderen Orte ') gezeigt, dass man ganz dieselben Ergebnisse mit dem Ladungsstrome erhält, d. h. mit dem Ver-

<sup>1)</sup> Berichte der Academie, 1846, S. 367.

bindungsdrahte der äußeren Belegungen zweier isolirten Batterien, von denen die eine geladen, die andere ungeladen ist, in dem Augenblick, wo die inneren Belegungen derselben in leitende Verbindung gebracht werden, und daß auch hier, wie es Hankel für den Entladungsstrom gezeigt hat, die Wechsel leichter erhalten werden, wenn man den Strom durch Einschaltung größerer Drahtlängen verzögert. Unter der Voraussetzung, daß die bisher erwähnten Erscheinungen der Entladungen von Flaschensäulen einer Verkürzung der Entladungsdauer ihre Entstehung verdanken, muß es bei diesen schwieriger seyn, die Savary'schen Umkehrungen zu erhalten.

In der That konnte selbst bei Einschaltung von 50 Fuß dünnen Neusilberdrahts bei starken und schwachen Nadeln die Umkehrung nicht erhalten werden, wenn die Entladung im Schließungsbogen  $i_1a_4$  durch eine gespannte Saite erfolgte, welche die Kathete eines Dreiecks bildete, dessen Hypotenuse eine lange Scale war, auf deren parallelen Theilstrichen die Nadeln in gleichen Abständen von einander befestigt waren. Hingegen gelang es, in einer im Draht  $i_1a_4$  eingeschalteten Magnetisirungsspirale mehrfache Wechsel der Polarität zu erhalten, wenn die Intensität der Ladung durch Vermehrung der Funken der Maaßflasche allmälig gesteigert wurde. Daher ist es wahrscheinlich, daß bei weiter fortgesetzten Versuchen auch Umkehrungen bei der ersten Art erhalten worden wären.

## 3) Schlagweite.

Auf den Isolirschemel der ersten Batterie wurde ein Funkenmikrometer gestellt, dessen eine Kugel mit der Innenfläche derselben  $i_1$ , die andere mit der Außenfläche  $a_i$ , metallisch verbunden war. Nach einer bestimmten Anzahl Funken der Entladungsflasche entlud sich die erste Batterie von selbst durch einen zwischen den Knöpfen des Funkenmikrometers überspringenden Funken. Bei einer geringeren Anzahl Funken der Maaßflasche erfolgte die Selbstentladung der ersten und zweiten Batterie, wenn die ehen so

weit entfernten Knöpfe des auf dem zweiten Isolirschemel aufgestellten Mikrometers die Belegungen  $i_1$  und  $a_2$  bei der Entladung verbanden, bei einer noch geringeren Anzahl, wenn das Funkenmikrometer im Schließungsbogen  $i_1$   $a_3$ , bei der geringsten in  $i_1$   $a_4$ . Die Zunahme der Schlagweite erfolgt für gleiche Ladung im quadratischen Verhältniss der angewendeten Batterie. Man erhält diess unmittelbar auf folgende Weise.

Nachdem für die erste Batterie die Funkenzahl der Entladungsslasche bestimmt ist, welche für einen gegebenen Abstand x der Knöpfe des Funkenmikrometers die Selbstentladung der ersten Batterie vermittelt, giebt man dem Mikrometer nach einander die Abstände 4x im Bogen  $i_1a_2$ , 9x im Bogen  $i_1a_3$ , 16x im Bogen  $i_1a_4$ . Die Selbstentladung erfolgt dann bei derselben Funkenzahl der Maassslasche. Es ist also:

Schließungs- bogen.	Vertheilungs- coëssicient.	Schlagweite.		
i, α,	m	x		
i, a, i, a,	1/t <sup>2</sup>	4x		
$i_1 \alpha_3$	m³	9x		
$i_1 a_3$ $i_1 a_4$	$m^4$	16x		

Das Funkenmikrometer wurde nun in den Verbindungsdraht  $a_1 i_2$  der ersten und zweiten Batterie eingeschaltet, dieselben aber während der Ladung durch einen zweiten Draht metallisch verbunden. Dieser wurde dann vermittelst eines isolirenden Handgriffs entfernt, so dass die Verbindung der Batterie durch den Abstand der Kugeln des Mikrometers unterbrochen war. Vermittelst des Ausladers wurde nun  $i_1$  successiv mit  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_4$ , verbunden, und dieselbe Zunahme der Schlagweite am Verbindungsdraht erhalten wir im Schließungsbogen.

Unterbrach man gleichzeitig in zwei Verbindungsdrähten den Zusammenhang der Batterien, so ergab sich die Summe beider Schlagweiten noch kleiner als die einer einzigen Unterbrechung in einem Draht. Während die Wärmeerregung bei einer combinirten Batterie in jedem der vier Ver-

bindungsdrähte die vierfache ist, bezieht sich die sechzehnfache Schlagweite daher nur auf die Gesammtheit der die Schließung als ein Ganzes vermittelnden Drähte.

#### 4) Physiologische Wirkung.

Sie konnte nur geprüft werden, wenn ihre Intensität durch Einschalten eines nassen Fadens geschwächt war, schien aber dann mit der Anzahl der combinirten Batterien zu wachsen.

#### 5) Wirkungen unvollkommener Schliessung.

Verhindet man die Innenfläche der ersten Batterie durch einen Metallstreifen mit der Erde, nachdem das ganze System durch eine bestimmte Anzahl Funken der Entladungsflasche geladen worden ist, so bildet die Erde einen schlechter leitenden Schliessungsbogen mit der äußeren Belegung der Entladungsflasche. Man sieht dann zwischen den Knöpfen der Entladungsflasche in kurzen, aber stets zunehmenden Zeitintervallen die Funken zurückschlagen, welche vorher bei dem Laden als Maassstab dienten. Die Untersuchung der Flasche zeigt, dass sie dabei entgegengesetzt geladen worden ist. Verbindet man, nachdem die Ladung des ganzen Systems erfolgt, die äußere Belegung der Maaßflasche aber durch eine ununterbrochene metallische Leitung mit der Innenfläche i, der ersten Batterie, so erscheint die frühere Funkenreihe als ein einziger starker Funke zwischen den Knöpfen der Flasche. Verbindet man endlich, nachdem die Maassflasche durch den letzten Funken entladen ist. ihre äußere Fläche mit der äußeren Fläche einer ungeladenen, nicht isolirten Batterie und dann deren innere Fläche mit der Innenfläche i, der ersten Batterie, so wird diese geladen. Diese Erscheinungen versinnlichen, was bei der Entladung der Flaschensäule in den Zwischendrähten erfolgt.

Eine Karte wird durch den Cascadenstrom ebenfalls an der negativen Seite durchbohrt, ein Stanniolblatt zwischen zwei

Kartenblättern an den beiden Stellen, wo die Blätter den Schliefsungsbogen unterbrechen.

Die Analogie der Entladungserscheinungen einer Flaschensäule mit denen einer galvanischen oder Ritter'schen Ladungssäule bieten sich von selbst dar. So wie wir bei dieser jedes Element als Erreger eines Stromes ansehen. deren Summe in der Wirkung der Säule hervortritt, so erregen hier jede zwei metallisch mit einander verbundenen Belegungen im Moment, dass das Ganze zu einem Kreise geschlossen wird, einen Strom. Bei der galvanischen Säule nehmen wir an, dass jedes Element außer dem Strom, den es erzeugt, zugleich den Weg abgiebt für den Durchgang der Ströme aller übrigen Elemente. Um so interessanter ist es, dass wir hier dieselbe Verstärkung erhalten, ohne dass wir annehmen können, dass verschiedene Ströme in demselben Drahte sich übereinander legen. Der Leitungswiderstand in dem Wege eines partiellen Stromes reagirt auf alle andere Ströme, gerade so als wenn diese selbst diesen Widerstand auch zu überwinden hätten. Dem ist aber nicht so, da die partiellen Ströme durch nicht leitende Schichten von einander getreunt sind.

Verändert man die Obersläche sämmtlicher Batterien um gleichviel, so werden die Größen t, x für die erste Batterie nach bekannten Gesetzen verändert. Dieß gilt natürlich auch für die Verstärkung dieser Größen durch die Verbindung mehrerer gleichen Batterien zu einer Flaschensäule. Verwickeltere Erscheinungen treten aber ein, wenn ungleich große Batterien stufenweise mit einander verbunden werden.

## 6) Entladungserscheinungen durch Abgleichen entgegengesetzter Elektricitäten von ungleicher Dichtigkeit.

Bei allen bisherigen Untersuchungen über Entladungserscheinungen elektrischer Batterien waren stets die Oberflächen, auf welchen sich die entgegengesetzten Elektricitäten vor der Entladung befinden, gleich. Bei Cascadenströmen können aber diese Oberflächen ungleich, die Dichtigkeit der sich verbindenden Elektricitäten also verschie-

den seyn. Die bisherigen sich auf gleiche Dichtigkeit beziehenden Formeln reichen für diesen Fall nicht aus.

Die einfachste Verallgemeinerung der Entladung einer Batterie mit gleichen Oberflächen wäre die, dass man zwei getrennte Batterien von verschiedenen Oberflächen, durch gleiche Funkenzahl der Maassflasche getrennt, ladet, aber so, dass die innere Belegung der einen positiv wird, die der andern negativ. Man verbindet dann ihre äußeren Belegungen durch eine die strommessende Vorrichtung enthaltende Leitung, dann ihre innern durch den Auslader. Bei stusenweiser Verbindung zweier Batterien erhält man, wie man sieht, dieselbe Anordnung durch eine einzige Ladung. Da der Einflus des Verhältnisses 1: m in allen vergleichenden Versuchen derselbe bleibt, so sind die so gewonnenen Resultate davon unabhängig, also allgemein gültig.

Die zwanzig Flaschen wurden in fünf gleiche Batterien getheilt, jede zu vier Flaschen, und vier zweigliedrige Flaschensäulen daraus gebildet, nämlich die mit der Maaßsflasche verbundene von vier Flaschen nach einander mit einer Batterie von 4, 8, 12, 16 Flaschen, welche mit dem Conductor verbunden war. Es ergaben sich folgende Temperaturen:

Oberfläche	Oberfläche von $m{B_2}$ .	Erwärmung		
von $B_1$ .		beobachtet.	berechnet.	
		870,6	87%5	
8	28	63 ,3	62,4	
8	38	51,3	50 ,6	
8	48	44.8	43 .8	

Die Werthe der letzten Columne sind dadurch erhalten, dass die bei gleichen Flächen erhaltene Erwärmung multinlieiet ist mit 1 1 1

plicirt ist mit 
$$\frac{1}{\sqrt{1}}$$
,  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $\frac{1}{\sqrt{3}}$ ,  $\frac{1}{\sqrt{4}}$ .

Darauf wurde die unveränderliche Batterie mit dem Conductor, die veränderliche mit der Maassflasche verbunden. Die Temperatur war:

Oberfläche	Oberfläche	Erwärmung		
von $B_1$ .	von B <sub>2</sub> .	beobachtet.	berechnet.	
		940,3	95°	
2:		67 ,4	67,6	
38		56 ,4	54,8	
48	1 .	47,5	47,5	

Die berechneten Werthe sind erhalten durch Multiplication von 95 mit  $\frac{1}{\sqrt{1}}$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $\frac{1}{\sqrt{3}}$ ,  $\frac{1}{\sqrt{4}}$ ,

Bei der Schwierigkeit an Batterien, die ursprünglich nicht zur Messung von Erscheinungen bestimmt sind, welche Functionen der Größe der Obersläche sind, genaue Resultate zu erhalten, können diese Zahlen als befriedigend an die berechneten Werthe sich anschließend be trachtet werden. Aus diesen und anderen Combinationen von zwei Batterien, deren beiderseitige Flaschenzahl gleiche Producte giebt, würde folgen:

Befinden sich auf jeder von zwei Flächen s und s, gleiche Mengen q positiver und negativer Elektricität, so wird die bei dem Abgleichen derselben erregte Wärme proportional seyn  $\frac{q^2}{\sqrt{ss_1}}$ , für den besonderen Fall der Gleichheit beider Flächen  $\frac{q^2}{s}$ , wo sie ein Maximum wird.

Zerfällt man das Product in die Factoren q und  $\frac{q}{\sqrt{ss_1}}$ , so kann der Satz auf folgende Weise ausgesprochen werden: die erregte Wärme ist proportional dem Product der Elektricitätsmenge in die Dichtigkeit derselben, wenn sowohl die positive als die negative Elektricität vertheilt gedacht wird auf einem Rechteck, dessen Seiten die linearen Dimensionen beider quadratischen Belegungen sind, wobei es gleichgültig ist, ob die positive Elektricität sich auf der größeren oder kleineren Oberfläche befand.

Um zu prüsen, ob diese verallgemeinerte Bestimmung der Dichtigkeit sich auch für die Schlagweite bewährt, wurden den Kugeln des Funkenmikrometers im Schließungsbogen, wenn die Batterie von 4 Flaschen mit einer von 4, 8, 12, 16 stufenweise verbunden wurde, die Abstände 10, 7,1, 5,8, 5 gegeben. Die Entladung erfolgte bei einer gleichen Anzahl Funken der Maaßflasche; die Schlagweite verhielt sich also wie  $\frac{1}{\sqrt{1}}$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $\frac{1}{\sqrt{3}}$ ,  $\frac{1}{\sqrt{4}}$ . Da nun eine Flaschensäule von 2 Batterien von 4 und 9 Flaschen dieselbe Schlagweite gab, als eine von 6 und 6, so wird die Schlagweite  $\frac{q}{\sqrt{ss_1}}$  proportional seyn für den be-

sonderen Fall der Gleichheit  $\frac{q}{s}$ , wo sie ein Maximum.

Da nun überhaupt nur gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität sich abgleichen können, so ist der betrachtete Fall beliebig ungleicher Flächen bei gleichen Elektricitätsmengen der allgemeine. Wären die Elektricitätsmengen ungleich, so würde der Strom aus einem Entladungsstrom und Ladungsstrom zusammengesetzt seyn. Für Cascadenströme kann allerdings die Untersuchung noch verallgemeinert werden, wenn man statt einer zweigliedrigen Säule vielgliedrige betrachtet, deren Elemente sämmtlich ungleich sind.

Bei Untersuchungen über die inducirende Wirkung der Ströme an Flaschensäulen wurden die isolirenden Zwischenschichten durch Seitenentladungen durchbrochen, wenn die ohnehin starke Spannung durch Einbringen von eisernen Drahtbündeln in die Spiralen noch gesteigert wurde. Diese müssen daher einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben. Auch wäre es interessant, die Funkendauer in den Schließungsbögen  $i_1$   $a_1$ ,  $i_1$   $a_2$ ,  $i_1$   $a_3$ ,  $i_1$   $a_4$  mit einem Wheatstone'schen Apparat zu untersuchen.

Die Ergebnisse vorstehender Arbeit stelle ich schließlich noch kurz zusammen:

1) Befindet sich auf der Fläche  $a^2$  eine Menge q positiver, und auf der Fläche  $b^2$  eine gleiche Menge negativer

Elektricität, so ist bei der Abgleichung dieser Elektricitäten die erregte Wärme proportional  $\frac{q^2}{ab}$ , die Schlag-

weite proportional  $\frac{q}{ab}$ .

ļ

- 2) Die stufenweise Verbindung gleicher Flaschen zu einer Flaschensäule (batterie par cascade) steigert in allen Verbindungsdrähten die Wärme im Verhältnis der stufenweise verbundenen Elemente (Flaschen oder Batterien) die Schlagweite im Ganzen im Verhältnis des Quadrats derselben. Magnetisirung und physiologische Wirkungen nehmen ebenfalls mit der Anzahl der verbundenen Elemente zu.
- 3) Eine Vermehrung des Leitungswiderstandes in irgend einem Verbindungsdraht reagirt in gleicher Weise auf die Ströme aller Verbindungsdrähte.
- 4) Die von der Elektricitätsmenge und der Oberfläche abhängigen quantitativen Veränderungen einzelner Stromwirkungen gelten für die aus gleichen Elementen bestehende Flaschensäule wie für jedes einzelne Element.
- Die gesteigerte Wirkung der Flaschensäule kann nur durch eine Verminderung der Entladungsdauer erklärt werden.
- 6) Ob diese Verminderung eine Folge der Combination gleichzeitig sich entladender Elemente, oder eine Function des Verhältnisses der mitgetheilten zur vertheilten Elektricität (1: m) ist, bleibt noch zu ermitteln.
- 7) Neutralisiren sich gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität durch eine Entladung, so ist die Dauer derselben am kleinsten, wenn die Elektricitäten bei gegebener mittlerer Dichtigkeit vorher gleiche Dichtigkeit hatten.

III. Die Ausdehnung einiger flüssigen Körper durch die Wärme; von M. L. Frankenheim.

Die im letzten Heft mitgetheilten Untersuchungen über die Veränderungen, welche die Synaphie einiger slüssiger Körper mit der Temperatur erleidet, machten auch einige Beobachtungen über den Einslus der Temperatur auf das specifische Gewicht nothwendig.

Ich bediente mich dazu des in der Abhandlung über die Synaphie beschriebenen und abgebildeten Apparates, in den, statt der ungleicharmigen Heberröhren, einige mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllte Thermometer eingesetzt wurden. Die Röhren hatten einen Radius von 0,5 bis 0,7 Mm., eine Länge von etwa 200 Mm. und eine 700 bis 1400 K. Mm. fassende Kugel. Sie waren vor dem Anblasen der Kugel sorgfältig kalibrirt, so dass der Querschnitt für jeden Theil der Röhre bekannt war, ein eingeritztes Zeichen diente als Nullpunkt. Dann wurde die Kugel angeblasen, die Röhre erst leer und dann mit der Flüssigkeit gefüllt abgewogen, und dadurch das Volumen der Röhre bis zum Nullpunkte bestimmt. Anfangs wendete ich bei dieser Bestimmung das Quecksilber an; weil aber die zum Austreiben desselben nothwendige Hitze das Volumen der Kugel ein wenig verändern konnte, so füllte ich sie in der Folge gleich mit der zu untersuchenden Flüssigkeit selbst, deren specifisches Gewicht vorher untersucht war.

Das Citronenöl z. B. hatte bei 18°,2 ein spec. Gewicht von 0,8532. Ein Gewicht von 670,5 Milligrm. füllte die Kugel und die Röhre bis 21,3 unter dem Nullpunkte aus; sein Volumen war also, vorausgesetzt daß die Temperatur keine Veränderung erlitten hatte, 785,9 K. Mm. Die Röhre hatte ein Volumen von 23,8 K. Mm. Das Volumen der Kugel bis zum Nullpunkte betrug also 809,7. Die kleine Correction, welche die Veränderung der Temperatur nothwendig machte, konnte, da ein angenäherter Werth dazu genügte, leicht angebracht werden.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts bediente ich mich der gewöhnlichen Fläschchen mit eingeriebenem, unten abgerundetem Glaspfropf, die, mit einer Vorsicht angewendet, ganz tadelfreie Resultate geben.

Die nämliche Correction des Glases aus einer schlesischen Hütte ist zu 0,0023 für 100° C. und der Temperatur proportional genommen.

Die Höhe der Flüssigkeit in der Röhre wurde mit dem oben beschriebenen Kathetometer gemessen; da sie aber in einem nicht absolut festen Apparate befestigt war, so musste stets auch das als Nullpunkt dienende Zeichen beobachtet werden. Die Differenz beider gab die Mittel an die Hand, das Volumen der Flüssigkeit in der Röhre kennen zu lernen.

In allem, was die Thermometer und das Einzelne der Beobachtungsweise betrifft, kann ich auf die frühere Abhandlung verweisen.

Bei diesen Beobachtungen wurde ich von Hrn. Hildebrand unterstützt, der einen Theil derselben, in Verbindung mit denen über Synaphie, zu denen sie gehörten, in der oben angeführten Dissertation Anfang 1844 bekannt gemacht hat. Auch die übrigen Beobachtungen stammen beinahe aus derselben Zeit.

Mein Verfahren unterschied sich von den früher angewendeten in der Anwendung eines durchsichtigen Bades, in welches die Röhren so weit eingetaucht waren, das die gesammte untersuchte Flüssigkeit eine gleichförmige Temperatur annehmen konnte. Auch die später als die meinigen angestellten, sonst sehr guten Versuche von Pierre haben noch immer den größten Theil der Röhre außerhalb des Bades gelassen. Bei guten Meßapparaten reicht eine Länge von etwa 60 bis 100 Mm vollkommen zur genauen Bestimmung der Ausdehnungs-Coëfficienten hin.

Ich habe die Beobachtungen sämmtlich zu der Formel  $V_t = A + Bt + Ct^2$ 

berechnet. V<sub>t</sub> ist das Volumen bei to C.

A, B, C sind drei constante, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Größen. Hin und wieder zeigte

der regelmässige Gang der Fehler, dass auch noch ein Glied  $Dt^3$  mit Nutzen angewendet werden konnte, aber in der Regel reichten drei Glieder vollkommen hin, und schon der Werth von C war etwas unsicher, indem er durch das Weglassen einiger Beobachtungen nicht unbeträchtlich verändert wurde.

Aus dieser Formel habe ich dann die Tabellen von 5° zu 5° berechnet, und bin, namentlich nach höheren Temperaturen hin, nie weit über die Gränzen der Beobachtungen selbst hinausgegangen. Nach unten hin war eine solche Ueberschreitung, weil das Volumen bei 0° stets als Einheit genommen wurde, nicht immer ganz zu vermeiden.

Außer den Werthen von  $V_t$  habe ich noch zwei theoretisch interessante Arten von Quotienten  $Q_1$  und  $Q_2$  berechnet.

$$Q_1 = \frac{dV_t}{dt} = B + 2Ct$$

bezeichnet den Raum, um den sich die Flüssigkeit bei  $t^o$  ausdehnt, den Raum bei  $0^o$  als Einheit genommen. Der zweite Coëfficient, den man den logarithmischen nennen könnte, giebt dagegen die Ausdehnung bei  $t^o$ , das Volumen bei dieser Temperatur selbst als Einheit genommen:

$$Q_2 = \frac{d \vee t}{V_t dt} = \frac{B + 2Ct}{V_t}.$$

Wenn man die Wirkung der Abkühlung mit derjenigen einer mechanisch comprimirenden Kraft vergleichen wollte, so wäre es dieser logarithmische Quotient, den man vornehmlich berücksichtigen müßte.

Die Stoffe sind dieselben, mit denen die früher mitgetheilten Beobachtungen über die Synaphie angestellt wurden. Ich kann daher wegen der Bereitungsart und Beschaffenheit der Körper auf die Abhandlung (Poggend. Annalen, S. 177 dieses Bandes) verweisen.

1) Terpenthin 51. Spec. Gewicht = 0,8902 bei 0° C.  $V_t = 1 + 0,0008474 t + 0,000001248 t^2$ .

to C.	Volum.	to C.	Volum.	t C.	Volum.	
5	1,004268	55	1,050382	105	0,102736	-
10	08599	60	55837	110	08315	
15	12992	65	60354	115	13956	
20	17447	70	65483	120	19659	
25	21965	1 75	70575	125	25425	
30	26545	80	75779	130	312 <b>53</b>	
35	31188	85	81046	135	37144	
40	<b>35893</b>	90	88375	140	43097	
45	40660	1 95	91766	1 145	49143	
50	45490	100	97220	150	55190	

<b>t</b> ⁰.	$Q_1$ .	$Q_2$ .
0	0,000847	0,000847
50	0972	0930
100	1097	0998
150	1222	1058

Die Beobachtungen zwischen 11° und 145°.

2) Citronenől erster Art. Spec. Gew. =0,8380 bei 0° C.  $V_t = 1 + 0,0008660 t + 0,000001161 t^2$ .

to C.	Volum.	t <sup>0</sup> C.	Volum.	t⁰ C.	Volum.
5	1,004359	55	1.051142	105	1,103730
10	08776	60	56140	110	09308
15	13251	65	61195	115	14944
20	17784	70	66309	120	20638
25	22375	l 75	71480	125	26390
30	27025	80	76710	130	32201
35	31732	85	81998	135	38068
40	36498	90	87344		
45	41321	1 95	92748	1	1
50	46202	100	98210		

<b>t</b> ⁰.	$Q_1$ .	$Q_2$ .
0	0,000866	0,000866
50	0982	0891
100	1098	1000
150	1204	1024

Die Beobachtungen zwischen 35° und 133°, daher in

dem Verhältniss der Volumina gegen das Volumen bei 0° die Abweichung etwas größer seyn kann als in anderen Fällen.

3) Citronen 51 zweiter Art. Spec. Gewicht = 0,8661 bei 0°.  $V_{\ell} = 1 + 0,0007902 t + 0,000002053 t^2$ .

tº C.	Volum.	t° C.	Volu	m.	t € C.	Volum.
5	1,004002	55	1,049	627	105	1,105627
10	08107	60	54	810	110	11787
15	12315	65	60	045	115	18049
20	1662 <b>6</b>	l 70	65	383	120	24114
25	21039	75	70	824	•	l
30	25555	80	76	36 <b>8</b>		
35	30174	85	82	014		
40	34896	90	87	763		
45	39720	95	93	615	1 1	
50	44647	100	99	570		
	ŧ°	1 6	21.	(	<b>Q</b> 2-	
	. 0	0,00	0790	0,00	0790	
	50		0996	•	0953	
	100	1	1201		I091	

Die Beobachtungen zwischen 15° und 122°.

Zwei von einander unabhängige Reihen gaben noch übereinstimmende Werthe für die Constanten der Gleichung. Der für einen Kohlenwasserstoff hohe Werth des Coëfficienten von  $t^2$ , d. h. die beträchtliche Zunahme in den Ausdehnungsquotienten, ist wahrscheinlich eine Folge des aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs.

4) Petroleum. Spec. Gew. =0,8467 bei 0° C.  $V_t = 1 + 0,0008994 t + 0,000001396 t^2$ .

	to C.	Volum.	to C.	Volum.	t° C.	Volum.
_	5	1,004532	55	1,053690	105	1,109828
-	10	09034	60	58990	110	15826
	15	13805	65	64359	115	21893
	20	18546	70	69798	120	28030
	25	23357	1 75	75307	1	
	30	28238	80	80886		
	35	33189	85	86535	l l	
	40	38216	90	92254	1 1	
	45	43300	95	98042	1	
	. 50	48460	160	103900		

€°.	$Q_1$ .	$Q_{z}$		
0	0,000899	0,000899		
50	1039	0991		
100	1179	1067		

Die Beobachtungen zwischen 24° und 120°.

5) Essigäther. Spec. Gew. =0,9051 bei 0° C.  $V_t = 1 + 0,001040 t + 0,00000363 t^2$ .

t	° C.	Volum	to C.	Volum.	t° C.	Volum.
	5	1,005291	30	1,034467	55	1,067818
	10	10763	35	40841	60	75468
	15	16417	40	47408	65	82917
	20	22252	45	54151	70	90587
	25	28369	50	61075		

t°.	$Q_1$ .	Q <sub>2</sub> .
0	0,001040	0,001040
50	1403	1308

Die Beobachtungen zwischen 13° und 68°.

6) Essigsäure. Spec. Gewicht = 1,0522.  $V_t = 1 + 0,0004924 t + 0,00000513 t^2$ .

	€° C.	Volum.	ℓ° C.	Volum.	t° C.	Volum.
-	5	1,002525	40	1,023716	75	1,051066
	10	05175	45	27246	80	55475
	15	07950	50	30903	85	60011
	20	10852	55	34685	90	64671
	25	13880	60	38591	95	69458
	30	17033	65	42624	100	74370
	35	20311	70	46782	-50	510

t°.	$Q_1$ .	Q <sub>2</sub> .
0	0,000492	0,000492
50	744	722
100	995	926

Die Beobachtungen zwischen 13° und 101°.

7) Ameisensäure. Spec. Gewicht =1,1051 bei 0° C.  $V_t = 1 + 0,0005126 t + 0,000002721 t^2$ .

to C.	Volum.	t° C.	Volu	m.	to C.	Volum.
5	1,002631	55	1,036	424	105	1,083822
10	05398	60	40	552	110	89310
15	08301	65	44	815		
20	11340	70	49	215		1
25	14515	l 75	53	750	1	1
30	17827	80		422	ľ	
35	21274	85		230		ł
40	24857	90		174	1	
40	24007	90	00	1/4	ı	I
45	28577	95	73	254	1	1
50	32432	100	78	470		
•		•	•		•	•
	t°.		$Q_1$ .	(	Q <sub>2</sub> .	,
	0		00513	0,00	)0513	
	50		0784		0760	
	100		1087		1008	

Die Beobachtungen zwischen 15° und 99°. Die Differenzen zwischen der Rechnung und den Beobachtungen sind so beträchtlich, dass die quadratische Formel nur als Annäherung gelten kann.

8) Ameisensäure. Spec. Gewicht = 1,04405 bei 0° C.

t° C.	Volum.	t° C.	Volum.	to C.	Volum.
5	1,00210	40	1,01709	75	1,03699
10	0420	45	1934	80	4116
15	0631	50	2164	85	4567
20	0843	55	2401	90	5053
25	1057	60	2653	95	5579
30	1272	65	2940	100	6151
35	1489	70	3309		

<b>t</b> 0.	$Q_1$ .	$Q_2$ .
0	0,000210	0,000210
50	0567	0555
100	1150	1083

Die Beobachtungen zwischen 13° und 94°. Ihre Differenz von der Rechnung ist bei dieser verdünnteren Lösung natürlich noch größer als bei der concentrirteren Ameisensäure, sie würde ein Tausendstel des Ganzen überschreiten. Denn die bekanntlich sehr unregelmäßige Ausdehnungsweise des Wassers theilt sich den mit Wasser verbundenen Körpern um so stärker mit, je größer ihr Wassergehalt ist. Die Tabelle enthält daher nicht aus der Formel berechnete, sondern aus der graphischen Aufzeichnung interpolirte Werthe.

9) Chlorzinklösung. Spec. Gewicht =1,3632 bei 0°.  $V_t = 1 + 0,0005435 t + 0,000001320 t^2$ .

<b>t</b> ⁰ C.	Volum.	tº C.	Volum.	t° C.	Volum.
5	1,002750	40	1,023852	75	1,048187
10	05567	45	27130	80	51928
15	08449	50	30475	85	55734
20	11398	55	33885	90	59606
25	14412	60	37362	95	63545
30	17493	65	40904	100	67550
35	20639	70	44513	105	71520

<b>t</b> 0.	$Q_1$ .	. <b>Q</b> <sub>2</sub> .
0	0,000543	0,000543
50	675	655
100	807	757

Die Beobachtungen zwischen 15° und 103° nur in geringer Anzahl, da auch die Synaphie nur gelegentlich bestimmt ward.

10) Kalilösung. Spec. Gewicht =1,2738 bei 0°.  $V_t = 1 + 0,0004150 t + 0,000000577 t^2$ .

t° C.	Volum.	t° C.	Volum.	to C.	Volum.
5	1,002083	40	1,017522	75	1,034369
10	04208	45	19843	80	36891
15	06355	50	22192	85	39442
20	08531	55	24570	90	42022
25	10736	60	26976	95	44631
30	12969	65	29401	100	47268
35	15232	70	31876	(	(

t°.	$Q_1$ .	Q,
0	1,000415	1,000415
50 100	0473 0530	0463 0501

Die Beobachtungen zwischen 13° und 101°. Der Gang ist also fast linear.

Die Coëfficienten sowohl von t als von  $t^2$  sind also bei allen diesen Körpern positiv. Bei dem Wasser wird der erste bekanntlich in niedrigen Temperaturen negativ; aber der Coëfficient von  $t^2$  behält auch dann, so wie überhaupt bei allen bis jetzt untersuchten Körpern seinen positiven Werth. Stellt man die Grade der Temperatur so, dass das Volumen der Luft, von der Abweichung vom Boyle'schen Gesetze abgesehen, sich durch

$$V_t = 1 + AV_t$$

ausdrücken läfst, so wird daher bei allen Körpern, die man kennt, das Wasser nicht ausgenommen, der Quotient  $[Q_1]$  mit der Temperatur steigen.

Frier- und Siedpunkte üben auf den Gang der Ausdehnung gar keinen Einfluss aus. Es ist eine völlig unbegründete Meinung, dass die Veränderung, welche das Volum eines Körpers im Moment des Erstarrens erfährt, sich auch noch auf höhere Temperaturen ausdehne. Die Ausdehnung des Wassers unter 4° C. geht ganz ungestört weit unter den Frierpunkt hinab, und die Intensität derselben steht der starken Ausdehnung, die das Frieren selbst hervorbringt, weit nach. Das sich durch Frieren stark zusammenziehende Quecksilber zieht sich von 150° an fast ganz gleichförmig zusammen, ohne in der Nähe seines Frierpunktes die geringste Spur einer Beschleunigung zu zeigen. Das auch die Synaphie von dem Frierpunkt unberührt bleibt, habe ich früher nachgewiesen.

Der Siedpunkt ist eigentlich eine für die Flüssigkeit selbst zufällige Temperatur. Eine jede kann unter gewissen Umständen zum Siedpunkte werden. Eine Theorie, die den

Siedpuukt in Verbindung mit den Eigenschasten der Flüssigkeit selbst betrachtet, ist daher, wenn man es streng nehmen will, unzulässig. Man müste an seiner Stelle die Elasticität des Dampfes nehmen. Aber diese Elasticität ist eine ziemlich verwickelte, und daher bis jetzt nach ihren Gesetzen noch wenig bekannte Erscheinung. Ich halte es für wahrscheinlich, dass eine das Gesetz der Elasticität ausdrückende Formel, die in ihren Hauptzügen offenbar eine exponentielle Function der Temperatur ist, einen Factor enthalte, welcher dem specifischen Gewichte direct propor-Aber sie hängt außerdem von einer bis jetzt nicht messbaren Größe ab, bei dem Wasserdampse von der Hygroskopie der Gefässwände, bei anderen Dämpfen von einer analogen Ursache, für welche die Physik noch keinen passenden Ausdruck hat, nämlich der Fähigkeit fremder, fester oder flüssiger Körper, die Dämpfe noch vor ihrem Sättigungspunkte an ihrer Obersläche oder in ihren Poren zu condensiren. Diese zweite Ursache ist es namentlich, welche die Entdeckung der wahren Gesetze der Dampfelasticität verhindert hat. Vielleicht würde die genaue Kenntniss der Elasticität des Quecksilberdampses, die man, ungeachtet der Beobachtungen von Avogadro, als unbekannt ansehen muss, zur Kenntniss des wahren, nicht mit Interpolationsformeln zu verwechselnden Naturgesetzes führen.

Die Vergleichung der Intensität der Ausdehnung und des Grades ihrer Gleichförmigkeit mit den übrigen Eigenschaften der Körper würde noch zu manchen interessanten Ergebnissen führen. Ich würde aber dann auf die sämmtlichen Beobachtungen dieser Art, namentlich auf die zahlreichen und genauen, welche Pierre seit Kurzem angestellt hat, zurückgehen müssen, und dieses würde hier, wo ich die Ausdehnung durch Wärme bloß als Hülfsmoment bei der Berechnung der Synaphie betrachten wollte, zu weit führen.

## IV. Ueber eine Vereinfachung des Heliostats; con C. A. Grüel in Berlin.

Die Ausführung eines Heliostats von der bisher bekannten ziemlich complicirten Einrichtung ist, wenn daran nothwendig die Anforderung der genauen, sorgfältigsten Arbeit als Bedingung für die Brauchbarkeit dieses Werkzeugs gemacht werden muß, eben so schwierig als kostspielig. — Andererseits führen so manche höchst interessante Versuche, nicht minder die neuen zur Bereicherung der Lehre und Kenntniß vom Licht und der Wärme beitragenden Untersuchungen, bei welchen man eines, wenigstens für die Dauer des Versuchs nahezu feststehenden Lichtstrahls bedarf, gegenwärtig häufiger das Bedürfniß herbei, das erwähnte Instrument in Anwendung zu bringen, dessen Vereinfachung daher nicht unerwünscht seyn kann.

Das von August (in s. Bearb. d. Fischer'schen Lehrb. d. mech. Naturlehre, Th. II) erläuterte Princip eines einfacheren Heliostats gab mir Veranlassung, bereits anfangs d. J. die Herstellung eines solchen nach der dort ausgesprochenen Idee zu versuchen, um so mehr, als es mir möglich schien, die dadurch gewonnene Vereinfachung, namentlich in Bezug auf die mechanische Einrichtung, mit einigen, wie ich glaubte, nicht unerheblichen Vortheilen, noch vollständiger erreichen zu können.

Die Aufgabe, welche bei dem neuen Instrument zu lösen ist, besteht darin: eine Axe, welche den metallenen Planspiegel trägt, dessen Ebene parallel dieser Axe seyn muß, zuerst genau in die Richtung der Weltaxe einstellen zu können, so, daß der Winkel, den sie mit dem Horizont bildet, allemal gleich sey der Polhöhe des Beobachtungsortes; ferner dieser Axe durch ein Uhrwerk solche gleichmäßige und drehende Bewegung zu ertheilen, bei welcher sie innerhalb 24 Stunden gerade eine halbe Umdrehung im Sinne der täglichen scheinbaren Bewegung der Sonne

vollendet. Wenn, nach geschehener Orientirung des Heliostats, das Uhrwerk den Spiegel bewegt, und dieser gleich Anfangs so gestellt wurde, dass der von ihm zurückgeworfene Sonnenstrahl eine für den beabsichtigten Versuch bequeme Richtung erhielt, so bleibt fortan diese Richtung, der weiter rückenden Sonne ungeachtet, unverändert dieselbe: ein Erfolg, welcher nothwendig eintreten muss und leicht erklärlich wird, wenn man sich des Verhältnisses erinnert. in welchem ein reflectirter Strahl fortschreitet, wenn in einem Fall der Spiegel ruht, der ihn treffende Strahl aber seine Richtung ändert; in einem anderen Fall aber der Spiegel sich dreht und der ihn treffende Lichtstrahl unverändert bleibt. - Angenommen, hier und dort geschehen die beiden Bewegungen mit gleicher Winkelgeschwindigkeit, so rückt in dem zuletzt bemerkten Fall der reflectirte Strahl doppelt so rasch weiter, als im ersteren.

Vermöge der täglichen Bewegung der Sonne würde der reflectirte Strahl, wenn der Spiegel ruhte, innerhalb einer Stunde 15° nach einer dem Sonnenlauf entgegengesetzten Richtung zurücklegen. Durch die drehende Bewegung des Spiegels aber, welche in einer Stunde 7° ½ beträgt, wird er in dieser Zeit um 15° nach einer mit dem Sonnenlauf übereinstimmenden Richtung bewegt. Da nun einerseits die Sonne, andrerseits der Gang des Instruments beide Bewegungen, mithin deren entgegengesetzten Erfolge gleichzeitig hervorbringt, so muß hieraus für den reflectirten Sonnenstrahl der absolute Stillstand resultiren.

Es ist unnöthig, auf die Aenderung der Declination der Sonne Rücksicht zu nehmen, weil die daraus entspringende Ungenauigkeit in der kurzen Zeit des Versuchs zu unbedeutend ist. Die einzige Beschränkung, welche bei Anwendung dieses Apparats fühlbar werden könnte, liegt darin, dass er den Lichtstrahl nicht, wie die älteren viel zusammengesetzteren Heliostaten, nach jeder beliebigen Richtung zu lenken gestattet; indem die dem Experimentator zur Verfügung stehenden Strahlen ausschließlich in der Obersläche eines Kegels liegen, dessen Spitze der Spiegel bildet und

dessen Basis durch die eben statthabende Declination der Sonne bestimmt ist. Dieser Umstand ist jedoch meistens nicht störend, da von den vielen in jeder Kegelhülle liegenden Strahlen durch Stellung des Spiegels derjenige ausgewählt werden kann, welcher sich den Localitäts-Verhältnissen und dem Versuch am besten anpast. Uebrigens würde durch Hinzufügung eines zweiten Spiegels nöthigenfalls auch jede gewünschte Richtung zu erzielen seyn.

Anlangend nun die von mir getroffene Abänderung und Vereinfachung, so habe ich von den wenigen wesentlichen Stücken, aus welchen der neue Apparat besteht, auch noch das Uhrwerk hinweggenommen, indem sowohl aus mechanischen als ökonomischen Gründen ein Vortheil daraus entsteht, wenn dieses nicht unmittelbar mit dem Instrument verbunden und sogar ganz entbehrlich wird, insofern der Zweck dieses Uhrwerks mit Hülfe jeder gewöhnlichen Taschen-Cylinderuhr, die doch überall zu Gebot steht, erreicht werden könnte.

Eine Spindeluhr ist für den erwähnten Zweck nicht anwendbar, da in der Regel die Axe des Minutenzeigers beim Zifferblatt hervortritt und für die einmal von mir getroffene Einrichtung eine Drehung nach einer falschen Richtung eintreten würde. Mein Heliostat besteht nämlich aus dem an einer drehbaren Axe befestigten Metallspiegel und einer Verbindung von drei Rädern, welche mit Hülfe konischer Getriebe zuletzt auf diese Drehungsaxe wirken und sie in der früher erwähnten Geschwindigkeit, man könnte sagen: Langsamkeit, bewegen. Das Ganze ruht auf einem länglichen mit Stellschrauben versehenen Brett; die Räderverbindung, innerhalb einer leichten messingnen Zarge ungefähr 15" über dem Brett angebracht, ist in hohem Grade einfach, und wird getrieben durch die Axe des Minutenzeigers der geöffneten und auf einem verstellbaren Support liegenden Cylinderuhr. Das erste Rad hat an dem unteren Ende seiner Axe ein an zwei Gelenken befestigtes Canon, welches sich durch Höherstellen des Supports mit der Uhr leicht in Verbindung bringen lässt und zugleich die etwa

nicht vollkommen centrische Lage der Uhr unter dem Rade unschädlich macht. Die kleinste und schwächste Uhr wird im Stande seyn, ohne die mindeste Störung ihres Ganges diesen Dienst zu verrichten, was erprobt und auch begreiflich ist, wenn man bedenkt, dass ihre Bewegung mit 48maliger Verlangsamung auf den Spiegel übertragen wird, und zwar mit einem bedeutenden, aus den einfachsten Sätzen der Mechanik erklärlichen Kraftgewinn. - Diejenigen Uhrwerke, welche nicht permanent im Gange gehalten, vielleicht auch nicht so vollkommen verschlossen werden können. daß nicht Staub oder die Verdickung des Oels an den Zapfen nach längerer Zeit einen hemmenden Einfluss üben sollten, pflegen zuweilen nach gehabten Ferien den gewünschten Dienst zu versagen; die Anwendung der Taschenuhr beseitigt auch diesen Uebelstand, und in welchem geringeren Grade ein etwa fehlerhafter Gang derselben, von angenommenen 5 Minuten täglich, die Richtung des reflectirten Strahls alterirt, ergiebt sich aus der Berechnung, daß die Differenz nach Verlauf einer Stunde nur 0,052° beträgt. Wichtiger für die constante Richtung des Strahls ist die mit aller Sorgfalt vorzunehmende Aufstellung und Orientirung des Instruments, welche, wenn sie einmal geschehen ist, in ferneren Fällen durch nicht schwierig zu findende Hülfsmittel leicht wieder bewerkstelligt werden kann.

VI. Vom dynamischen Gleichgewicht der Elektricität in einem Körper und im unbegränzten Raum; vom Dr. VV. Smaasen in Utrecht.

In einer ersten Abtheilung, die in diese Annalen (Bd. 69 S.161) eingerückt ist, haben wir die Fundamentalgleichungen gegeben, die zum dynamischen Gleichgewichte der Elektricität in einer Ebene und einem Körper nothwendig sind. Dieser Gleichungen sind drei: 1) diejenige, welche ausdrückt, dass irgend ein unendlich kleiner Raum von gleichen

Elektricitätsmengen in entgegengesetzten Richtungen durchlaufen wird; 2) diejenige, welche ausdrückt, dass die Bedingung der Gränzen erfüllt ist, d. h. dass die krummen
Linien oder Flächen gleicher Spannung die Gränzcurve der
Ebene oder die Obersläche des Körpers rechtwinklich schneiden; 3) diejenige, durch welche die Spannung der Elektroden desinirt ist. Wir haben von der Aufgabe des dynamischen Gleichgewichts der Elektricität in einer unbegränzten
Ebene die Auslösung gegeben; die gegenwärtige Abhandlung enthält die Anwendungen der Formeln auf das dynamische Gleichgewicht der Elektricität in einem Körper und
besonders im unbegränzten Raum.

- Von der Vertheilung der Elektricität in einem Körper und im unbegränzten Raum.
- §. 1. Wir beginnen mit der Untersuchung des dynamischen Gleichgewichts der Elektricität im unbegränzten Raume, wenn sie nur aus einer einzigen Quelle entspringt. Sev M (Fig. 6 Taf. I) der Mittelpunkt der Kugel, durch deren Obersläche die Elektricität sich in den Raum verbreitet. Wir wählen diesen Punkt zum Centrum der Coordinatebenen. Setzen wir den Radius dieser Kugel  $= \rho$  und die Spannung der Elektricität auf ihrer Obersläche = u. Offenbar wird sich die Elektricität auf eine symmetrische Weise um den Punkt M verbreiten, so dass die Spannung an allen Punkten auf der Obersläche einer Kugel, deren Centrum in M ist, gleich seyn wird. Um für diesen Fall die Gleichung des dynamischen Gleichgewichts aufzustellen, beschreiben wir um M als Centrum zwei Kugeln, deren Radien r und r + dr sind. Seven abcd und a'b'c'd'zwei sphärische Vierseite, eingeschlossen von demselben sphärischen Winkel ω, so wird man, wenn man die Elektricitätsfluth durch die Einheit der Obersläche = I, die Spannung der Elektricität in einem Punkt  $x, y, z = \varphi$ , und die Leitungsfähigkeit des Raumes = k setzt, ') haben

$$\Gamma = -k \left\{ \frac{d\varphi}{dx} \frac{x}{r} + \frac{d\varphi}{dy} \frac{y}{r} + \frac{d\varphi}{dz} \frac{z}{r} \right\} . . . . . (1)$$

<sup>1)</sup> Ann. Bd. 69 S. 162.

Die das Vierseit a b c d durchlaufende Elektricitätsmenge wird seyn  $= \Gamma r^2 w$  und die a' b' c' d' durchlaufende  $= (\Gamma + d\Gamma)(r + dr)^2 w$ , und da es für das dynamische Gleichgewicht nothwendig ist, dass diese beiden Größen gleich seyen, so wird man haben:

$$r^2 d\Gamma + 2r\Gamma dr = 0$$
 also  $\Gamma = -\frac{\alpha k}{r^2}$ ,

wenn man durch  $\alpha$  die Integrationsconstante bezeichnet. Substituirt man diesen Werth in der Gleichung (1), so findet man:

$$x\frac{d\varphi}{dx}+y\frac{d\varphi}{dy}+z\frac{d\varphi}{dz}=\frac{\alpha}{r},$$

aber  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$  und

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{d\varphi}{dr} \cdot \frac{dr}{dx} = \frac{x}{r} \frac{d\varphi}{dr} , \frac{d\varphi}{dy} = \frac{y}{r} \frac{d\varphi}{dr} , \frac{d\varphi}{dz} = \frac{z}{r} \frac{d\varphi}{dr},$$

mithin hat man nach Substitution dieser Werthe:

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{\alpha}{r^2} \text{ und } \varphi = -\frac{\alpha}{r} + \alpha',$$

wo  $\alpha'$  eine neue Constante ist.

Man hätte diese nämliche Formel direct aus der vorhin gegebenen Formel (1) ableiten können 1), d. h.

$$\frac{d^2 \varphi}{d x^2} + \frac{d^2 \varphi}{d y^2} + \frac{d^2 \varphi}{d z^2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

was der Ausdruck des dynamischen Gleichgewichts der Elektricität ist. Da nun

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{x}{r} \frac{d\varphi}{dr},$$

so hat man:

$$\frac{d^{2} \varphi}{d x^{2}} = \frac{x^{2}}{r^{2}} \frac{d^{2} \varphi}{d r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{d \varphi}{d r} - \frac{x^{2}}{r^{3}} \frac{d \varphi}{d r}$$

$$\frac{d^{2} \varphi}{d y^{2}} = \frac{y^{2}}{r^{2}} \frac{d^{2} \varphi}{d r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{d \varphi}{d r} - \frac{y^{2}}{r^{3}} \frac{d \varphi}{d r}$$

$$\frac{d^{2} \varphi}{d z^{2}} = \frac{z^{2}}{r^{2}} \frac{d^{2} \varphi}{d r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{d \varphi}{d r} - \frac{z^{2}}{r^{3}} \frac{d \varphi}{d r},$$

nimmt man diess- und jenseits die Summe und setzt man, vermöge der Gleichung (2), das erste Glied gleich Null, so findet man

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} + \frac{2}{r} \frac{d \varphi}{dr} = 0,$$

woraus man leicht den Ausdruck von  $\varphi$  herleitet.

1) App. Bd. 69 S. 162.

§. 2. Nun wollen wir annehmen, ein Volta'scher Strom verbreite sich in den Raum durch die Oberfläche zweier Kugeln, deren Abstand = 2a sey. Nehmen wir zur Axe der  $\alpha$  die Gerade, welche die Mittelpunkte der beiden Elektroden verbindet; zu Axen der y und z wählen wir die Linien, die den Abstand der beiden Elektroden in zwei gleiche Theile theilen. Sey  $\varphi'$  die Spannung des Punktes z, y, z vermöge der blossen Wirkung der Elektricität, die er durch die erste Elektrode empfängt, und eben so  $\varphi''$  die Spannung desselben Punkts vermöge der blossen Wirkung der zweiten Elektrode, und  $\Phi$  die Spannung dieses Punkts durch Wirkung des Volta'schen Stroms oder durch gleichzeitige Wirkung beider Elektroden; dann hat man

$$\varphi' = -\frac{\alpha}{\sqrt{(x-a)^2 + y^2 + x^2}} + \alpha'$$

$$\varphi'' = -\frac{\alpha}{\sqrt{(x+a)^2 + y^2 + x^2}} + \alpha'.$$

Vermöge eines in der früheren Abhandlung angegebenen Theorems') wird nun die Spannung  $\Phi$  eine lineare Function der Spannungen  $\varphi'$  und  $\varphi''$  seyn, also:

$$\Phi = \frac{\beta}{\sqrt{(x-a)^2 + y^2 + z^2}} + \frac{\beta'}{\sqrt{(x+a)^2 + y^2 + z^2}} + \beta''.$$

Da aber  $\Phi$  verschwinden muß, wenn x oder y oder  $z = \infty$ , so muß die Constante  $\beta''$  gleich Null seyn. Die Constanten  $\beta$  und  $\beta'$  werden bestimmt durch die Bedingungen:

$$\Phi = \mu \text{ wenn } (x-a)^2 + y^2 + z^2 = \varrho^2$$

$$\Phi = -\mu \text{ wenn } (x+a)^2 + y^2 + z^2 = \varrho^2.$$

Da wir aber hier, wie in der Folge, voraussetzen, dass der Radius  $\varrho$  der Elektroden sehr klein sey gegen den Abstand 2a, so wird man die Größen von der Ordnung  $\varrho^2$  vernachlässigen können, also:

$$\frac{\beta}{r} + \frac{\beta'}{2a} = \mu \quad , \quad \frac{\beta}{2a} + \frac{\beta'}{a} = -\mu,$$

woraus sich ergiebt:  $\beta = -\beta' = \varrho \mu$ . Also hat man für die Spannung des Punktes x, y, z durch den Einflus des Voltaschen Stroms:

<sup>1)</sup> Ann. Bd. 69 S. 166.

$$\Phi = \varrho \mu \left\{ \frac{1}{\sqrt{(x-a)^2 + y^2 + x^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x+a)^2 + y^2 + x^2}} \right\} \dots (3)$$

§. 3. Die Gleichung der Flächen der elektrischen Ströme kann folgendermaßen construirt werden. Man lege durch die Axe der x eine Ebene, welche die Oberfläche des Stroms in einer Curve schneidet, die in den beiden Elektroden endigt. Wenn diese Curve einen Umlauf um die Axe der x macht, so wird sie die Fläche des Stroms beschreiben, welche eine Umdrehungsfläche seyn wird. Die Richtung des Stroms in einem Punkt x, y, z wird bestimmt durch die Winkel  $\theta$  und  $\gamma$ '). Sey  $\psi$  der Winkel, den diese Richtung mit der Axe der x bildet, so hat man:

$$\cos \psi = \cos \theta \cos \gamma = \frac{\frac{d \varphi}{d x}}{\sqrt{\left(\frac{d \varphi}{d x}\right)^2 + \left(\frac{d \varphi}{d y}\right)^2}} \cdot \frac{\sqrt{\left(\frac{d \varphi}{d x}\right)^2 + \left(\frac{d \varphi}{d y}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{d \varphi}{d x}\right)^2 + \left(\frac{d \varphi}{d y}\right)^2 + \left(\frac{d \varphi}{d z}\right)^2}}$$

$$= \frac{\frac{d \varphi}{d x}}{\sqrt{\left(\frac{d \varphi}{d x}\right)^2 + \left(\frac{d \varphi}{d y}\right)^2 + \left(\frac{d \varphi}{d z}\right)^2}}.$$

Sey 
$$R^2 = y^2 + z^2$$
, so hat man 
$$\frac{d\varphi}{dy} = \frac{y}{R} \frac{d\varphi}{dR}, \frac{d\varphi}{dz} = \frac{z}{R} \frac{d\varphi}{dR}$$

also

$$\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^0 = \left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2$$

und substituirt man diesen Werth in dem Ausdruck von  $\cos \psi$ , so findet man:

$$\cos \psi = \frac{\frac{d\varphi}{dx}}{\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2}} \text{ u. tang } \psi = \frac{\frac{d\varphi}{dR}}{\frac{d\varphi}{dx}}.$$

Allein man hat auch

$$tang \psi = \frac{dR}{dx}$$
, mithin  $\frac{dR}{dx} = \frac{\frac{d\varphi}{dR}}{\frac{d\varphi}{dx}}$ ,

und substituirt man in dieser Gleichung die aus §. 2 her-

1) Ann. Bd. 69 S. 164.

vorgehenden Werthe von  $\frac{d\varphi}{dR}$  und  $\frac{d\varphi}{dx}$ , so findet man die Differentialgleichung:

$$\frac{\frac{dR}{dx}}{=} \frac{-\frac{R}{[R^2+(x-a)^2]^{\frac{5}{2}}} + \frac{R}{[R^2+(x+a)^2]^{\frac{5}{2}}}}{-\frac{x-a}{[R^2+(x-a)^2]^{\frac{5}{2}}} + \frac{x-a}{[R^2+(x+a)^2]^{\frac{5}{2}}}},$$

welche folgendermassen geschrieben werden kann:

$$\frac{R dx - (x+a) dR}{[R + (x+a)^2]^{\frac{3}{2}}} = \frac{R dx - (x-a) dR}{[R^2 + (x-a)^2]^{\frac{3}{2}}},$$

oder vielmehr:

$$\frac{d \cdot \frac{x+a}{R}}{\left[1+\left(\frac{x+a}{R}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} = \frac{d \cdot \frac{x-a}{R}}{\left[1+\left(\frac{x-a}{R}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}},$$

deren Integral ist:

$$\frac{x+a}{\sqrt{R^2+(x+a)^2}} = \frac{x-a}{\sqrt{R^2+(x-a)^2}} + c.$$

Zur Bestimmung von c hat  $R = \rho \sin \vartheta$ , wenn  $x - a = \rho \cos \vartheta$ , dabei bezeichnend mit  $\vartheta$  den Winkel, welchen die Grade, die den Strom im Punkte seines Verlaufes in die Elektrode berührt, mit der Axe der x macht. Man wird  $c = 1 + \cos \vartheta$  finden. Ersetzt man  $R^2$  durch seinen Werth  $y^2 + z^2$ , so hat man als Gleichung für die Fläche der Ströme:

$$\frac{x+a}{\sqrt{(x+a)^2+y^2+z^2}} = \frac{x-a}{\sqrt{(x-a)^2+y^2+z^2}} + 1 + \cos \theta ... (4).$$

§. 4. Wir haben vorhin die Bedingungen aufgestellt, welche für das dynamische Gleichgewicht der Elektricität in einem Körper statthaben müssen. Die Bedingungen sind: 1) dass irgend ein unendlich kleiner Raum des Körpers von gleichen Elektricitätsmengen in entgegengesetzten Richtungen durchlaufen werden mus; 2) dass die Flächen gleicher Spannung winkelrecht seyn müssen auf der Gränzfläche des Körpers. Es ist also auch einleuchtend, dass eine Formel  $\Phi = f(x, y, z)$ , die den obigen beiden Bedingungen genügt, die Spannung der Elektricität vorstellen wird, weil das dynamische Gleichgewicht nicht auf zweierlei Weise stattfinden kann. Diese Bemerkung wird uns nützlich seyn, um das dynamische Gleichgewicht der Elektricität in dem halben Raum und in einem Körper, der von einer durch

die Gleichung (4) definirten Obersläche begränzt ist, zu finden.

In der That, lässt man eine Ebene durch die Centra der beiden Elektroden gehen, so theilt dieselbe den Raum in zwei halbe Räume; ich setze voraus, es sey bloss der eine Theil aus einer leitenden Materie gebildet, in welche die Elektricität sich verbreiten kann. Die Elektroden werden also Halbkugeln seyn, aber es wird in den Halbraum dieselbe Elektricitätsmenge eintreten wie zuvor. In diesem Falle bleiben die Formeln (3) und (4) dieselben für die Spannung und die Flächen der Ströme in dem Halbraum. Denn die Formel (3) genügt der ersten Bedingung und auch der zweiten, denn erstens verschwindet die Spannung  $\Phi$ , wenn man x oder y oder  $z = \infty$  setzt, und zweitens sind die Flächen gleicher Spannung  $\Phi = const.$  winkelrecht auf der Gränzsläche, welche durch die beiden Elektroden geht und den Raum theilt in einen Theil, der die Elektricität leitet, und in einen andern, der sie nicht leitet; denn die Flächen  $\Phi = const.$  sind Umdrehungsflächen, deren Axe die Axe der x ist, während die erzeugende Curve

$$\frac{1}{\sqrt{y^2 + (x-a)^2}} - \frac{1}{\sqrt{y^2 + (x+a)^2}} = const.$$

die Axe der x rechtwinklich schneidet; daraus folgt, dass die erzeugte Fläche die Ebene der y, z oder die Gränzebene winkelrecht schneiden muss.

Setzen wir zweitens, dass ein Körper begränzt sey durch eine Obersläche, deren Gleichung ist:

$$\frac{x+a}{\sqrt{(x+a)^2+y^2+z^2}} = \frac{x-a}{\sqrt{(x-a)^2+y^2+z^2}} + c,$$

welche mit Gleichung (4) einerlei ist, und dass die Elektroden, deren Abstand 2 a ist, auf der Umdrehungsaxe liegen, in gleichen Abständen vom Anfangspunkt der Coordinaten. Ich sage, dass noch in diesem Falle die Formel (3) die Spannung drr Elektricität an irgend einem Punkt des Körpers geben wird. Offenbar wird der ersten Bedingung genügt, und auch der zweiten, denn die Gleichung der Fläche wird auch die Gleichung der Fläche des Gränzstroms seyn, mithin müssen auch die Flächen gleicher Spannung winkel-

recht seyn auf der Oberfläche der Körper, weil sie auf den Flächen der Ströme winkelrecht sind.

- II. Von dem Widerstande des Raums gegen die
- §. 5. Schreiten wir zur Untersuchung des Leitungswiderstandes in einem Umdrehungskörper für den Fall, dass die Elektroden in der Umdrehungsaxe, d. h. der Axe der x liegen, und dass die Ebene, welche den Abstand der Elektroden in zwei gleiche Theile theilt, nämlich die Ebene der yz, den Körper in zwei diess- und jenseits dieser Ebene symmetrisch liegende Theile zerschneide.

Sey  $\varphi(x,R) = 0$  die erzeugende Curve, welche durch ihre Umdrehung um die Axe der x die Fläche der Ströme erzeugt; die Gleichung dieser Fläche wird also seyn

 $\varphi(x, \sqrt{y^2 + z^2}) = 0.$ 

Suchen wir nun zunächst den Widerstand, der zwischen zwei auf einander folgenden Flächen von elektrischen Strömen stattfindet. Der Widerstand wird gleich seyn der Summe der partiellen Widerstände der Elemente dieses Raums. Der partielle Widerstand wird proportional seyn direct der Länge dieses Elements und umgekehrt dem Querschnitt desselben. Seyen Fig. 7 Taf. I AB und A'B' zwei unendlich nahe erzeugende Linien, welche von den erzeugenden Linien ac und bd rechtwinklich geschnitten werden. Lässt man dieses System sich um die Axe der æ drehen, so werden die Linien AB und A'B' den Raum zwischen zwei einander folgenden Stromflächen erzeugen, während die Linien ac und bd die Flächen gleicher Spannung erzeugen. Die unendlich kleinen Linien ac und bd werden also winkelrecht seyn auf ab und cd, und man wird ac als Theil der Normale zwischen AB und A'B' nehmen können. Der Querschnitt wird die Fläche eines abgestumpften Kegels seyn, der den mit dem Radius R um die Axe der x beschriebenen Kreis zur Grundfläche und die Linie ac zur Kante hat. Man findet auch, dass der Widerstand der durch Umdrehung des Rechtecks abcd um die Axe der x erzeugten Figur gleich ist:

wenn k der Widerstand des Körpers bezeichnet, dessen Querschnitt und Länge = 1 sind.

Sey nun  $\psi - b = 0$  die Gleichung der Fläche gleicher Spannung, die durch den Punkt a geht, dessen Coordination x und R sind; b bezeichnet den Parameter, der, wenn man von einer Fläche zu einer anderen, ihr unendlich nahen übergeht, variirt. Sei  $\varphi - c$  die Gleichung der durch denselben Punkt x, R gehenden Stromfläche, wo c den variablen Parameter bezeichnet. Wir betrachten die Parameter b und c als variabel; der Calcul wird zeigen, dass diese Wahl die Aufgabe merkwürdig vereinfachen wird.

Seyen x, R die Coordinaten des Punktes a;  $x + \delta x$  und  $R + \delta R$  die des Punktes b;  $x + \Delta x$  und  $R + \Delta R$  die des Punktes c, so hat man:

$$ab = \sqrt{\delta x^2 + \delta R^2}$$
,  $ac = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta R^2}$ .

Man wird vom Punkte a zum Punkte b übergehen, wenn man x, R und b variiren lässt, während c constant bleibt: man hat sodann:

$$\frac{d\psi}{dx} \delta x + \frac{d\psi}{dR} \delta R - db = 0 ; \frac{d\varphi}{dx} \delta x + \frac{d\varphi}{dR} \delta R = 0,$$
 aus welchen sich ergiebt:

$$\delta x = \frac{-\frac{d\varphi}{dR} db}{\frac{d\psi}{dR} \frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx} \frac{d\varphi}{dR}}; \quad \delta R = \frac{\frac{d\varphi}{dx} db}{\frac{d\psi}{dR} \frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx} \frac{d\varphi}{dR}}$$

und

$$ab = \sqrt{\delta x^2 + \delta R^2} = \frac{db}{dw} \sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2} \frac{d\psi}{dx} - \frac{d\psi}{dx} \frac{d\varphi}{dx}.$$

Eben so wird man vom Punkt a zum Punkt c übergehen, wenn man x, R, c variiren läßt und b constant setzt; dann hat man:

$$\frac{d\psi}{dx} Ax + \frac{d\psi}{dR} AR = 0 ; \frac{d\varphi}{dx} Ax + \frac{d\varphi}{dR} AR - dc = 0,$$
woraus man findet:

$$\Delta x = \frac{\frac{d\psi}{dR} dc}{\frac{d\psi}{dR} \frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx} \frac{d\varphi}{dR}} ; \Delta R = \frac{-\frac{d\psi}{dx} dc}{\frac{d\psi}{dR} \frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx} \frac{d\varphi}{dR}}$$

und

$$ac = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta R^2} = \frac{dc\sqrt{\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dR}\right)^2}}{\frac{d\psi}{dR}\frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx}\frac{d\varphi}{dR}}.$$

Durch Substitution dieser Werthe verwandelt sich die Formel (1) in:

$$\frac{k}{2\pi R} \sqrt{\frac{\left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2}{\left(\frac{d\psi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2}} \cdot \frac{db}{dc}.$$

Der Widerstand W des Raums zwischen den beiden aufeinanderfolgenden Stromflächen wird also gegeben seyn durch:

$$W = \frac{k}{2 \pi d c} \int \frac{1}{R} \sqrt{\frac{\left(\frac{d \varphi}{d R}\right)^2 + \left(\frac{d \varphi}{d x}\right)^2}{\left(\frac{d \psi}{d R}\right)^2 + \left(\frac{d \psi}{d x}\right)^2}} \cdot d b.$$

Nimmt man als Gränzen des Integrals das Maximum und das Minimum des Werthes von b, so wird man den Werth von W verdoppeln müssen und somit haben;

$$W = \frac{k}{\pi dc} \int_{b_0}^{b_i} \frac{\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{d\psi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2}} \cdot db.$$

Der gesammte Widerstand L des Körpers wird, vermöge eines in der früheren Abhandlung angeführten Theorems 1), gegeben seyn durch die Formel:

$$\frac{1}{L} = \frac{\pi}{k}$$

$$\int_{b_0}^{b_1} \frac{\frac{d c}{\left(\frac{d \varphi}{d R}\right)^2 + \left(\frac{d \varphi}{d x}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{d \psi}{d R}\right)^2 + \left(\frac{d \psi}{d x}\right)^2}} d b.$$

Man nimmt zur unteren Gränze von c den Werth von c, welcher mit  $\vartheta = 0$  correspondirt, und zur oberen Gränze von c den Werth von c, welches dem Maximumwerth von  $\vartheta$  entspricht. Im Fall des unbegränzten Raumes

1) Ann. Bd. 69 S. 179.

entsprechen die beiden Gränzen von c den Werthen  $\vartheta = 0$  und  $\vartheta = \pi$ .

§. 6. Wenden wir nun diese Formel auf den Widerstand des unbegränzten Raumes an. In diesem Falle wird man haben:

$$\psi - b = \frac{1}{\sqrt{(x-a)^2 + R^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x+a)^2 + R^2}} - b = 0$$

$$\varphi - c = \frac{x+a}{\sqrt{(x+a)^2 + R^2}} - \frac{x-a}{\sqrt{(x-a)^2 + R^2}} - c = 0$$

und also durch Differation finden:

$$\frac{d \varphi}{d R} = \frac{R (x-a)}{[R^2 + (x-a)^2]_2^3} - \frac{R (x+a)}{[R^2 + (x+a)^2]_2^3}$$

$$\frac{d \varphi}{d x} = \frac{R^2}{[R^2 + (x+a)^2]_2^3} - \frac{R^2}{[R^2 + (x-a)^2]_2^3}$$

$$\frac{d \psi}{d R} = \frac{R}{[R^2 + (x-a)^2]_2^3} - \frac{R}{[R^2 + (x+a)^2]_2^3}$$

$$\frac{d \psi}{d x} = \frac{x+a}{[R^2 + (x+a)^2]_2^3} - \frac{(x-a)}{[R^2 + (x-a)^2]_2^3}.$$

Leicht verificirt man die Bedingungen

$$\frac{d\varphi}{dR} = -R \frac{d\psi}{dx}, \frac{d\varphi}{dx} = -R \frac{d\psi}{dR},$$

also:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^{2} + \left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^{2} = R^{2} \left[ \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^{2} + \left(\frac{d\psi}{dR}\right)^{2} \right]$$

und der Ausdruck von W reducirt sich auf den sehr einfachen:

$$W = \frac{k}{\pi dc} \int_{b^0}^{b_i} db = \frac{k}{\pi dc} (b_i - b_0).$$
 1)

1) Will man den Widerstand in Function der rechtwinklichen Coordinaten x und R ausdrücken, so findet man leicht:

$$W = \frac{k}{\pi db} \int_{0 \sin \theta}^{R'} \frac{\left(\frac{dF}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dF}{dR}\right)^2}{R \frac{dF}{dx} \frac{dF}{d\theta}} dR,$$

worin F die Gleichung der Stromfläche bezeichnet. Die Integrationsgränzen sind  $R = \varrho \sin \vartheta$  und der VVerth von R = R', welchen man erhält, wenn man x = 0 setzt. Man muß sich hüten Null für die untere Gränze zu nehmen, denn in diesem Fall würde man die Größe

Ueber den Widerstand der Erde gegen Velta'sche Strome.

Mehre Physiker sind bemüht gewesen, den Widerstand. welchen die Erde dem Durchgange eines Volta'schen Stromes entgegenstellt, zu bestimmen. Die Lösung dieser Aufgabe ist nicht ohne Interesse, seitdem man sich des Erdbodens bei galvanischen Telegraphen als eines Theils der Kette bedient. Herr Jacobi hat zuerst anerkennenswerthe Bemühungen gemacht, auch hat er gefunden, dass der Widerstand der Erde, wenn nicht Null, doch wenigstens sehr klein sey'). Andrerseits hat Herr Matteucci Versuche zur Bestimmung dieses Widerstandes angestellt 2). Er hat die Stärke des Stromes gemessen, als der Abstand der Platten, die in Wasser getaucht waren, 15, 210, 250 und 2400 Meter betrug, und da in allen diesen Fällen die Stärke des Stroms dieselbe blieb, so hat er daraus gefolgert, der Widerstand der Erde sey Null 3). Dieser Schluss ist aber offenbar falsch, denn das Resultat kann nicht abweichen von dem: »dass der Widerstand der Erde für jeglichen Abstand der Elektroden constant sey.«

Wir haben die mathematische Analyse auf den Fall angewandt, wo der galvanische Strom einen Raum durchläuft, der einerseits von einer die Elektroden enthaltenen Ebene begränzt, und andrerseits unendlich ist. Der Cal-

der Elektroden vernachlässigen, und das Integral würde unendlich werden, weil der Querschnitt eine unendlich kleine Größe zweiter Ordnung würde, wenn die Länge des Elements von erster Ordnung wäre. Das Integral Wwürde sich mit Hülfe der elliptischen Functionen dreier Arten ausdrücken und die folgende Integration noch & würde nicht ausführbar seyn wegen der Complication der transcendenten Functionen, die unter das Integralzeichen kämen.

- 1) Ann. Bd. 68 S. 423.
- 2) L'Institut, No. 545.
- 3) Archives de l'électricité, par Mr. de la Rive, No. 17 p. 157. Matteucci behauptet gefunden zu haben, dass der VViderstand der Erde negativ sey. VVir begreisen nicht, wie es möglich war, ein solches Resultat zu veröffentlichen; es hat keinen Sinn und kann nur Beobachtungssehlern oder der Vernachlässigung irgend eines besonderen Umstandes, z. B. der Polarisation der Platten, zugeschrieben werden.

cul hat uns gelehrt, dass man ringsum die Elektroden kramme Flächen ziehen kann, welche die Eigenschaft besitzen, dass die Spannung der auf ihnen befindlichen Elektricität für alle ihre Punkte constant ist. Von einer Elektrode zur andern begiebt sich die Elektricität in krummen Linien, welche die Flächen gleicher Spannung rechtwinklich schneiden. Der Raum, welchen die Elektricität durchläuft, wird eigentlich nicht eine krumme Linie seyn, sondern ein Raum, beschrieben durch ein Rechteck von veränderlicher Größe und unendlicher Kleinheit, welches an diese Curve fortgleitet. Die Elektricität durchläuft also eine Unendlichkeit solcher Räume, die alle an den Elektroden endigen. Die Rechnung hat uns gezeigt, dass der Widerstand jedes dieser Räume im umgekehrten Verhältniss des Radius der hier als sphärisch vorausgesetzten Elektroden steht und unabhängig von ihrem Abstande ist. Ueberdiess wird der Widerstand des Raumes gleich seyn:

$$\frac{k}{2\pi\varrho} = \frac{\frac{1}{2}\varrho k}{\pi\varrho^2}.$$

Fast dasselbe Resultat giebt die Analyse für den Widerstand eines Körpers, der begränzt ist einerseits durch eine ebene Fläche, in welcher die Elektroden befindlich sind, und andrerseits durch eine krumme Fläche von eigenthümlicher Form und gleichen Querdimensionen mit der Erde. Wir sind also zu dem Schlusse berechtigt, dass für einen Körper von der Gestalt der Erde das Resultat nicht erheblich von dem unsrigen abweichen könne.

Also ist auch der Widerstand der Erde gleich dem eines Cylinders von gleichem Material wie die Erde, der an Länge dem halben Radius der Elektroden und an Querschnitt einem großen Kreise der Elektroden gleich ist.

Es ist indess etwas schwierig, diesen Widerstand auf den bekannten Widerstand eines Metalldrahts zurückzuführen. Denn wenn man zwei Metallplatten als Elektroden in die Erde stellt, sie einerseits durch einen Leitungsdraht und andrerseits durch den die Kette schliessenden Erdboden verbindet, so hat man nur die Erde durch einen Leitungsdraht von solcher Länge zu ersetzen, dass die Stromstärke in beiden Fällen dieselbe bleibe. Allein um daraus den Widerstand der Erde abzuleiten, müste man die Polarisation der Metallplatten kennen, und ich glaube nicht, dass man zu deren Bestimmung bis jetzt genaue Methoden besitze.

Für die obere Gränze hat man  $x = a - \varrho \cos \vartheta$ ,  $R = \varrho \sin \vartheta$ , also  $b_i = \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2a}$ ; für die untere Gränze hat man x = 0, also  $b_0 = 0$ , so dass:

$$W = \frac{k}{\pi dc} \left\{ \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2a} \right\},\,$$

und vernachlässigt man  $\frac{1}{2a}$ , welches sehr klein gegen  $\frac{1}{\varrho}$  ist, so hat man:

$$W = \frac{k}{\pi \varrho \, dc}.$$

Die Gränzen von  $c=1+\cos\vartheta$  sind c=0 und =2, was sich findet, wenn man  $\vartheta=0$  und  $=\pi$  setzt. Mithin hat man für den Widerstand des Halbraums:

$$L = \frac{k}{2\pi\rho}$$

und für den Widerstand des ganzen Raumes:

$$L = \frac{k}{4\pi\varrho} = \frac{\frac{1}{4}\varrho k}{\pi \varrho^2}$$

"Der Widerstand des ganzen wie des halben Raums steht also in umgekehrtem Verhältnis des Radius der Elektroden, oder vielmehr der Quadratwurzel aus ihrer Oberfläche, und ist unabhängig von ihrem Abstand."

Man kann dieses Resultat auch so aussprechen: "Der Widerstand des unendlichen Raums ist gleich dem Widerstand eines Cylinders von gleichem Material wie der Raum, von der Länge  $= \frac{1}{4} \varrho$  und von dem Querschnitt  $= \pi \varrho^2$ ."

Setzt man, 
 o sey von irgend welcher Größe, und die Gestalt der Oberfläche der Elektroden sey bestimmt durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\sqrt{(x-a)^2 + R^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x+a)^2 + R^2}} = \frac{1}{\varrho},$$
so wird der Widerstand des Raums gegeben seyn durch die Gleichung:
$$\frac{k}{4\pi} \left( \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2a} \right).$$

Suchen wir nun den Widerstand in dem Fall der Ausbreitung der Elektricität in einem Körper, der begränzt ist einerseits von einer Umdrehungsfläche, deren Gleichung:

$$\frac{x+a}{\sqrt{(x+a)^2+y^2+x^2}} = \frac{x-a}{\sqrt{(x-a)^2+y^2+x^2}} - c = 0$$

und andererseits von einer ebenen Fläche, die hier die Ebene der zx ist. Ich werde voraussetzen, dass die Elektroden, deren Abstand 2a ist, auf der Umdrehungsaxe liegen, in gleichen Abständen vom Anfangspunkt der Coordinaten. Der Maximumwerth von R mag =2r seyn. Das Integral W wird dasselbe wie im vorherigen Falle seyn, aber die Gränzen der Integration nach c werden sich verändern. Um sie zu bestimmen, braucht man in der vorhergehenden Gleichung nur zu setzen R=2r, x=0, und so findet man:

$$c=\frac{2a}{\sqrt{a^2+4r^2}},$$

während c für die andere Gränze = 2 ist; sonach hat man:

$$L = \frac{k}{\pi \varrho} \frac{1}{2 - \frac{2a}{\sqrt{a^2 + 4r^2}}}.$$

Wenn indess r etwas beträchtlich gegen a ist, kann man die Größen von der Ordnung  $\frac{a}{r}$  vernachlässigen und so findet man:

$$L = \frac{k}{2\pi\rho}.$$

Der Widerstand dieses Körpers, dessen Querdimensionen in Bezug auf den Abstand der Elektroden sehr großs sind, wird also derselbe seyn wie der des Halbraums 1).

1) Wie sich gegenwärtig die Forscher so oft in ihren Untersuchungen begegnen, so ist auch der vorliegende Gegenstand gleichzeitig von einem anderen Mathematiker, Hrn. Dr. L. Ridolfi zu Florenz, bearbeitet worden. Derselbe hat die Güte gehabt, mir bei seiner neulichen Anwesenheit in Berlin die von ihm im Journal It Cimento (1847, Maggio-Giugno) darüber veröffentlichte Abhandlung zu übergeben, die in ihren Hauptresultaten natürlich mit der des Hrn. Dr. Smaasen übereinstimmt.

VI. Ueber die Einwirkung des Ozons, Chlors und Broms auf Mangan- und basische Bleisalze; con C. F. Schoenbein.

Zu wiederholten Malen habe ich auf die große Aehnlichkeit aufmerksam gemacht, welche zwischen der chemischen, Volta'schen und physiologischen Wirkungsweise des Ozons und der sogenannten einfachen Salzbildner besteht. Die Thatsachen, deren in Folgendem gedacht wird, dehnen diese Analogie in merkwürdiger Art noch weiter aus.

1) Schüttelt man stark (durch Phosphor) ozonisirte Luft mit einer verdünnten wäßrigen Lösung schwefelsauren, salpetersauren oder salzsauren Manganoxyduls, so verschwindet rasch das Ozon, und indem diess geschieht, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet sich Mangansuperoxydhydrat in Form glänzender Schüppchen von gelblichbrauner Färbung aus. Behandelt man eine solche Mangansalzlösung so lange mit Ozon, bis dieses beim Schütteln nicht mehr zerstört wird, so findet sich in jener keine Spur von Mangan mehr, und enthält die Flüssigkeit nur Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure. Diese merkwürdige Reaction lässt sich am Einfachsten dadurch zeigen, dass man Streifen weißen Filtrirpapiers, mit der Lösung eines der genannten Mangansalze getränkt, in ozonisirte Luft hängt. Unter diesen Umständen zeigen die noch feuchten Streifen schon nach einer Minute eine wahrnehmbare Bräunung, und im Laufe einiger Stunden nehmen dieselben ein schwärzlich braunes Aussehen an und besitzen einen rein sauren Geschmack, ersteres vom Mangansuperoxyd, letzterer von der freigewordenen Säure herrührend. Noch empfindlicher als die feuchten sind die lufttrocknen, mit einem Mangansalze behafteten Streifen: denn führt man solche in ozonisirte Luft ein, so bemerkt man an denselben schon nach wenigen Secunden eine bräunliche Färbung, welche an Intensität rasch zunimmt. Es sind demnach trockne, von einem

Manganoxydulsalze (ich wende zur Bereitung solcher Streifen die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls an) durchdrungene Papierstreifen, nächst dem Jodkaliumkleister, das empfindlichste Reagens für Ozon, und da der besagte Kleister durch so manche andere gasförmige Substanzen (Chlor, Brom, salpetrichte Säure u. s. w.) gebläut wird, dieselben Materien aber unser Probepapier nicht in gleicher Weise verändern, so gebührt letzterem, trotz seiner geringeren Empfindlichkeit, als Ozonreagens der Vorzug vor dem Jodkaliumkleister. Beifügen will ich noch, das ein Krystall von Mangansulphat, aufgehangen in ozonisirter Luft, schnell mit einer Hülle von Mangansuperoxydhydrat sich umgiebt und nach und nach zersließt, ohne Zweisel in Folge der Zersetzung des Salzes, d. h. in Folge des Freiwerdens von Schwefelsäure und Krystallwasser.

- 2) Obgleich der Thatsachen genug vorliegen, welche die Einerleiheit des chemischen (durch Phosphor erzeugten) Ozons mit demjenigen riechenden Körper, der bei der Elektrolyse des Wassers am positiven Pol erhalten wird, außer Zweifel stellen, so wollte ich es doch nicht unterlassen, die Einwirkung des Volta'schen Ozons auf Manganoxydulsalze auch durch den Versuch kennen zu lernen, und ich habe mich überzeugt, dass letztere durch dasselbe ganz so, wie durch chemisches Ozon verändert werden. Schüttelt man größere Mengen des durch Wasserelektrolyse erhaltenen und stark nach Ozon, riechenden Sauerstoffs mit der Lösung eines Mangansalzes, so verschwindet der Geruch und scheiden sich die unter §. 1. erwähnten Schüppchen aus; und hängt man einen mit Mangansulphat präparirten Papierstreisen in solchem riechenden Sauerstoff auf, so bräunt sich jener gerade so, wie in einer durch Phosphor ozonisirten Atmosphäre.
- 3) Da manche Chemiker immer noch zweifeln, ob beim Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität in die atmosphärische Luft oder in feuchten Sauerstoff die gleiche riechende Materie zum Vorschein komme, welche bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte Luft oder bei der Wasserelek-

trolyse auftritt, so unterwarf ich mein lufttrocknes mangansulphathaltiges Papier dem Einfluss des elektrischen Büschels innerhalb feuchten Sauerstoffs oder der atmosphärischen Luft, erwartend, dass dasselbe hiebei gerade so sich verändern werde, wie diess in einer Atmosphäre chemischen oder Volta'schen Ozons geschieht. Diess war nun auch der Fall; denn es bräunte sich unter den erwähnten Umständen der Papierstreifen haarscharf in derselben Weise. wie in chemischem oder Voltaschem Ozon. Da aber auf diesem Wege nur äußerst kleine Mengen Ozons erzeugt werden, so bedarf es auch natürlich einer längeren Einwirkung des elektrischen Büschels oder vielmehr der durch ihn erzeugten Ozonatmosphäre, um im Probepapier eine merkliche Bräunung zu verursachen. Ist jedoch der Büschel ziemlich kräftig, so wird die Färbung in gewöhnlicher Luft schon nach einem halbstündigen Elektrisiren oder noch früher deutlich sichtbar. Für diejenigen, welche den Versuch wiederholen wollen, bemerke ich, dass ich das Probepapier einige Linien von der Ausströmungsspitze entfernt halte, und jenes während des Elektrisirens mit der Erde in leitende Verbindung setze.

Da bei der elektrischen Einwirkung auf die atmosphärische Luft bekanntlich immer auch Spuren von Salpetersäure entstehen, so hat man die Bläuung des Jodkaliumkleisters in dem elektrischen Büschel dieser Säure zugeschrieben, obgleich nach meinen Beobachtungen selbst die stärksten Dämpfe völlig reiner Salpetersäure etwas dünnen Jodkaliumkleister keineswegs plötzlich bläuen, falls das Jodkalium rein ist. Wiederholte Versuche haben ferner dargethan, dass eine solche Bläuung erfolgt, wenn der Kleister der Einwirkung des elektrischen Büschels, welcher in reinem Sauerstoff, anstatt in atmosphärischer Luft spielt, ausgesetzt wird; in diesem Falle kann offenbar die Färbung nicht von Salpetersäure herrühren, und abgesehen von allen anderen Gründen, wird aus dieser Thatsache allein es höchst wahrscheinlich, dass unter elektrischem Ein-Aufs in der Luft dieselbe riechende und oxydirende Materie

erzeugt werde, welche unter den gleichen Umständen im reinen Sauerstoff zum Vorschein kommt. Möglicherweise könnte sich jedoch in der Luft salpetrige Säure bilden, und da bekanntlich dieselbe feuchten Jodkaliumkleister augenblicklich wie das chemische oder Volta'sche Ozon bläut, so liesse sich immer noch sagen, dass die Ursache der Bläuung vielleicht doch die genannte Säure sey. Ich habe zwar früher schon die Thatsache ermittelt, dass Bleioxydhydrat, lange genug der Einwirkung des in atmosphärischer Luft spielenden Büschels ausgesetzt, gerade so in Bleisuperoxyd verwandelt wird, wie diess in chemischem und Volta'schem Ozon geschieht. Diese Wirkung kann nun unmöglich von Salpetersäure, noch weniger aber von Untersalpetersäure herrühren, da letztere mit Bleisuperoxyd Bleinitrat bildet, und ich habe deshalb den Schluss gezogen, dass die Umwandlung des Bleioxyds in Superoxyd, welche unter den vorhin erwähnten Umständen stattfindet, dem elektrischen Ozon beigemessen werden müßte. Mit Hülfe meines Probepapiers lässt sich der gleiche Beweis, und, nach meinem Dafürhalten, in bündigster Weise führen. Weder Salpetersäure noch salpetrige Säure, noch irgend eine andere Oxydationsstufe des Stickstoffs, zeigt irgend eine Reaction auf Mangansulphat; am allerwenigsten aber vermögen diese Verbindungen aus dem genannten Salze Mangansuperoxyd abzuscheiden. Wenn nun aber den erwähnten Versuchen zufolge mein Probepapier in der Atmosphäre des elektrischen Büschels, spiele dieser in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, gerade so verändert wird, wie in chemischem oder Volta'schem Ozon, so kann wohl kaum läuger ein Zweifel darüber walten, dass beim Elektrisiren der atmosphärischen Luft dasselbe riechende und oxydirende Princip erzeugt werde, welches sich bildet beim Einwirken des Phosphors auf feuchte Luft, bei der Elektrolyse des Wassers und beim Elektrisiren des feuchten Sauerstoffs. sey derselbe auf diese oder jene Weise, aus dieser oder jener Substanz bereitet worden. Ich halte es deshalb für eine nun gänzlich außer Zweifel stehende Thatsache, daß

jede in der Atmosphäre stattfindende elektrische Entladung oder Ausgleichung eine Ozonbildung zur nothwendigen Folge hat; und dass die Anwesenheit einer so eminent oxydirenden Materie in der atmosphärischen Luft nicht ohne einen merklichen Einfluss auf eine Reihe chemischer und physiologischer Phänomene seyn könne, ist eine sich von selbst verstehende Sache.

- 4) Vermischt man Chlorwasser mit der Lösung eines der genannten Mangansalze, so wirken diese Flüssigkeiten im Dunkeln nur schwach auf einander ein. Kaum hat man aber das Gemisch in die Sonne gestellt, so wird es trüb und scheidet sich Mangansuperoxyd ab. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge Chlorwassers und tagelanger Einwirkung des Sonnenlichts wird aus der Lösung alles Mangan in Form von Superoxyd gefällt.
- 5) Bromwasser mit der Lösung eines Mangansalzes vermischt, veranlasst zwar in der Dunkelheit schon die Bildung von Mangansuperoxyd, es findet jedoch unter diesen Umständen besagte Reaction ebenfalls langsam, obwohl ein wenig rascher, als bei Anwendung von Chlor, statt; sie wird aber durch Sonnenlicht sehr wesentlich beschleunigt. Hängt man in Chlor- oder Bromatmosphären lufttrockne, mit Mangansulphat präparirte Streifen auf, so vergehen Stunden im Dunkeln oder auch im zerstreuten Licht, bevor man am Papier Spuren ausgeschiedenen Mangansuperoxyds bemerkt; im unmittelbaren Sonnenlicht findet die Reaction etwas rascher, im Ganzen aber doch langsam statt.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dass Ozon, Chlor und Brom es vermögen, das Mangansulphat, Mangannitrat und Manganchlorid zu zerlegen, aus diesen Salzen Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure frei zu machen und das Mangan in Form von Superoxyd zu fällen. Auch ersieht man aus denselben, dass zwischen Ozon, Chlor und Brom nur der Unterschied besteht, dass ersteres ungleich energischer auf die Mangansalze wirkt, als diess die beiden letztgenannten Körper thun; in sofern das Ozon jene Salze in der Dunkelheit gerade so leicht als im Lichte zer-

setzt, während dagegen Chlor und Brom der Besonnung bedürfen, um etwas kräftig und dem Ozon ähnlich zu reagiren.

Die beschriebenen Thatsachen liefern überdiess auffallende Beispiele einer Verkehrung gewöhnlicher Affinitätsverhältnisse. Schwefelsäure oder Salpetersäure erzeugt mit Mangansuperoxyd ein Mangansulphat oder Nitrat unter Ausscheidung von Sauerstoff, und aus einer Lösung dieser Salze fällt der Sauerstoff des Ozons Mangansuperoxyd unter Freimachung von Schwefelsäure oder Salpetersäure. Beim Zusammentreffen des Chlorwasserstoffs mit Mangansuperoxyd bildet sich Chlormangan unter Ausscheidung von Chlor, und bei Behandlung dieses Salzes mit Chlor entsteht (unter Lichteinflus) Chlorwasserstoff und Mangansuperoxyd etc.

Auf eine ähnliche Verkehrung gewöhnlicher Verwaudtschaftsverhältnisse habe ich vor einiger Zeit in Bezug auf Salpetersäure und Chlor- oder Bromwasserstoff aufmerksam gemacht. Lässt man die eine oder die andere der letzt erwähnten Säuren in Gasform zu möglichst concentrirter Salpetersäure treten, so setzen sich diese Verbindungen schon bei Null, ja bei noch tieferer Temperatur augenblicklich in Untersalpetersäure, Chlor oder Brom und Wasser um, während dagegen Untersalpetersäure und Chlor oder Brom, mit viel Wasser in Berührung gesetzt, sofort in Salpetersäure und Chlor- oder Bromwasserstoff übergehen. Ob die eine oder die andere dieser einander entgegengesetzten Reactionen stattfinde, hängt in den letzt besprochenen Fällen vor allem von der Menge des vorhandenen Wassers ab. Es übt aber auch in zweiter Linie die obwaltende Temperatur einen Einfluss aus; denn es können z. B. Salpetersäure und Salzsäure von gewisser Stärke bei Null unzersetzt zusammen bestehen, bei einer höheren Temperatur aber in bekannter Weise sich zerlegen. Von dem gedoppelten Einflusse des Wassers und der Temperatur, zu welchem bei Chlor und Brom auch noch derjenige des Lichts sich gesellt, dürften vielleicht auch, theilweise wenigstens, die Reactionen bedingt werden, welche Gegenstand dieser

Abhandlung sind. Beim Ozon freilich, das selbst die festen Mangansalze zu zerlegen vermag, scheint das Wasser eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen.

6) Schon vor Jahren ermittelte ich die Thatsache, dass Bleioxydhydrat durch chemisches, Volta'sches und elektrisches Ozon in Bleisuperoxyd übergeführt wird; ich hielt es deshalb für wahrscheinlich, daß gelöste basische Bleisalze, wie z. B. der sogenannte Bleiessig, mit Ozon behandelt, sich zersetzen, das überschüssige Bleioxyd hiebei ebenfalls in Superoxyd und das basische Salz in ein neutrales verwandelt würden. Der Versuch hat mich von der Richtigkeit dieser Vermuthung überzeugt. Leitet man durch Bleiessig einen Strom stark ozonisirter und kohlensäurefreier Luft, so fällt erst eine röthlichgelbe Materie (Mennige) nieder, und lässt man das Durchströmen solcher Luft lange genug andauern, so wird diese Materie gänzlich in braunes Bleisuperoxyd und das basische Salz in ein neutrales verwandelt. Rascher wird dieses Ergebniss erzielt, wenn man eine kleine Menge Bleiessigs mit dem stark (durch Phosphor) ozonisirten Luftgehalt einer Anzahl großer Ballone schüttelt, nachdem diese durch Wasser von Säure vollkommen gereinigt worden. Da aber eine solche Luft etwas Kohlensäure enthält, so findet sich das erhaltene Bleisuperoxyd mit Bleicarbonat verunreinigt, welches jedoch leicht durch verdünnte Salpetersäure entfernt werden kann. Um die beschriebene Reaction in einfachster Form zu erhalten, braucht man bloß Papierstreifen mit Bleiessig zu tränken und in einer kräftig ozonisirten Luft aufzuhängen. Unter diesen Umständen färben sich dieselben ziemlich rasch röthlichgelb, und gehen nach und nach in Braun über.

Dass Volta'sches und elektrisches Ozon wie chemisches auf Bleiessig einwirken, brauche ich wohl nicht ausdrücklich zu bemerken.

7) Gießt man in Bleiessig Chlorwasser, so fällt anfänglich eine weiße Substanz (Chlorblei) nieder, welche aber beim Zufügen einer weiteren hinreichenden Menge Chlorbei.

wassers wieder verschwindet. Aus diesem zuerst klaren Gemisch scheidet sich aber bald Bleisuperoxyd aus, und es bleibt in der Flüssigkeit neutrales essigsaures Bleioxyd und Chlorblei gelöst. Bromwasser wirkt auf eine dem Chloranaloge Weise auf den Bleiessig ein.

Aus den eben erwähnten Thatsachen ergiebt sich, dass auch in Bezug auf die Lösungen basischer Bleisalze zwischen der Wirkungsweise des Ozons, Chlors und Broms eine auffallende Aehnlichkeit besteht.

VII. Ueber eine eigenthümliche sympathetische Dinte, und die Anwendung des mangansuperoxydhaltigen Papiers als Reagens für schweflichte und salpetrige Säure; von C. F. Schoenbein.

In der voranstehenden Mittheilung ist gezeigt worden, dass das Ozon aus gelösten Manganoxydulsalzen Manganusuperoxyd abscheidet; es können daher besagte Lösungen als sogenannte sympathetische Dinten dienen. Beschreibt man zu diesem Behufe gewöhnliches Papier mit der wäsrigen Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, und hängt man jenes nach dem Trocknen in einer Flasche auf, deren Luftgehalt durch Phosphor stark ozonisirt worden, so erscheint in kurzer Zeit die Schrift, anfänglich eine helle bräunlichrothgelbe Färbung zeigend, im Laufe einiger Stunden aber dunkel werdend. Für diesen Zweck ist es passend (zum Behufe der fortdauernden Erzeugung des Ozons) ein Stückchen Phosphor in der Flasche zu lassen ').

Da bekanntlich gasförmige schweflichte Säure mit Mangansuperoxyd rasch zu farblosem Mangansulphat sich vereinigt, so verschwindet sofort die in erwähnter Weise her-

<sup>1)</sup> Ich habe mir die Mühe gegeben, die Mangansulphatschrift sichtbar zu machen, sowohl durch den elektrischen Büschel, als durch den ozonhaltigen, auf elektrolytischem VVeg erhaltenen Sauerstoff.

vorgebrachte Schrift wieder, wenn dieselbe der Einwirkung von Luft ausgesetzt wird, in der ein Schwefelholz abgebrannt worden. Versteht sich von selbst, dass die so zerstörte Schrift abermals zum Vorschein kommt, wenn das Papier wieder in eine ozonhaltige Flasche gesteckt wird. Es sind dies, denke ich, artige Collegienversuche, geeignet, sowohl die Einwirkung des Ozons auf Manganoxydulsalze, als auch diejenige der schweflichten Säure auf Mangansuperoxyd in anschaulicher und vergnüglicher Weise zu zeigen.

Dafs man mit Hülfe von Mangansalzlösungen und Ozon auch alle Arten von Zeugen vom lichtesten bis zum dunkelsten Braun färben und durch schweflichte Säure theilweise oder ganz wieder bleichen kann, ist ein Umstand, welcher vielleicht die Beachtung der Techniker verdienen dürfte; denn leicht sieht man ein, dass bei passender Behandlung sich mit Leichtigkeit weiße Zeichnungen auf braunem und braune Zeichnungen auf weißem Grunde hervorbringen lassen. Es erhellt ferner, dass weisses Filtrirpapier durch Mangansuperoxydhydrat gebräunt, auch als ziemlich empfindliches Reagens für schweflichte Säure benutzt werden kann. Ich bereite mir derartiges Reagenspapier in folgender Weise. Schmale Streifen möglichst weißen ungeleimten Druckpapiers werden mit einer verdünnten Lösung Mangansulphats getränkt und nach dem Trocknen in einer Ozonatmosphäre so lange aufgehangen, bis sie merklich gebräunt erscheinen, was bei Anwendung stark ozonisirter Luft in wenigen Minuten geschieht. Ist die Bräunung nicht stärker als eben zu deren deutlicher Wahrnehmung nöthig, so wird so beschaffenes Papier in Luft, die nur Spuren schweslichter Säure enthält, sehr rasch wieder völlig weifs.

Bekanntlich vereinigt sich dampfförmige Untersalpetersäure sehr leicht mit Mangansuperoxyd zu farblosem Mangannitrat, weshalb unser Probepapier, in Luft gehalten, welche auch nur geringe Mengen dieses Säuredampfes enthält, beinahe augenblicklich entfärbt wird. Eine solche Entfärbung findet auch statt, obwohl etwas langsamer, in Stickoxydgas, mit welchem letzteren, andererwärts von mir gemachten Angaben zufolge, das Mangansuperoxyd zu Mangannitrit sich vereinigt.

## VIII. Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Uebermangansäure; von C. F. Schoenbein.

Uebermangansäure nicht für eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Mangans, sondern für eine lockere chemische Verbindung der Superoxyde des Mangans und Wasserstoffs (=2MnO<sub>2</sub>+3HO<sub>2</sub>), und Ozon für ein Wasserstoffsuperoxyd haltend, habe ich mich bemüht jene Säure mit Hülfe des Ozons und Mangansuperoxyds zu erzeugen. In wie weit mir diess gelungen sey, wird aus folgenden Angaben erhellen.

- 1) Bedeckt man den Boden einer mit atmosphärischer Luft gefüllten Flasche mit einer etwas verdünnten Lösung schwefelsauren, salpetersauren oder salzsauren Manganoxyduls, und legt man in diese Flüssigkeit ein Stück Phosphor von reiner Oberfläche in der Weise, dass dasselbe zur Hälste in die Luft ragt, so beginnt bei 15° bis 20° die Ozonbildung, und nimmt die Salzlösung im Laufe weniger Stunden eine prachtvolle colombinrothe Färbung an.
- 2) Löst man in etwas verdünnter Phosphorsäure oder sogenannter phosphatischer Säure eins oder das andere der vorhin erwähnten Mangansalze auf, und schüttelt man eine solche Lösung mit atmosphärischer Luft, die durch Phosphor stark ozonisirt worden, so verschwindet das Ozon, und färbt sich die Flüssigkeit um so tiefer roth, je mehr sie Ozon aufnimmt.
- 3) Die auf besagte zwei Weisen erhaltene rothe Flüssigkeit wird durch alle die Mittel entfärbt, welche die reine wäßrige Uebermangansäure zerstören, und hievon macht selbst die Kohle keine Ausnahme. In der Dunkelheit verliert die Flüssigkeit ihre Farbe langsam, rascher in der ge-

wöhnlichen Tageshelle und noch schneller in dem Sonnenlicht. Auch durch Erhitzung wird die gleiche Veränderung
bewerkstelligt. Ist die Flüssigkeit so oder anders farblos
gemacht worden, so giebt man ihr durch Schütteln mit ozonisirter Luft die rothe Färbung wieder. Beifügen will ich
noch, dass man durch Vermischen wäsriger Uebermangansäure mit Phosphorsäure oder phosphatischer Säure eine
Flüssigkeit erhält, in allen ihren Eigenschaften derjenigen
ähnlich, deren unter §§. 1. 2. Erwähnung geschehen.

Aus diesen Thatsachen darf daher wohl geschlossen werden, dass die rothe Färbung besagter Flüssigkeit von Uebermangansäure herrührt, mit anderen Worten, dass bei Anwesenheit von Phosphorsäure das Ozon mit einem Manganoxydulsalz Uebermangansäure bildet. Diese sonderbare Reaction wird zum Theil aus der oben angeführten Thatsache erklärlich, daß Ozon aus einer Mangansalzlösung Mangansuperoxyd abscheidet. Die Uebermangansäure dürfte nun dadurch gebildet werden, dass im Augenblick der Abtrennung besagten Superoxyds mit diesem letzteren noch weiteres Ozon sich verbindet. Warum aber im vorliegenden Falle die Anwesenheit der Phosphorsäure eine wesentliche Bedingung für die Bildung der Uebermangansäure ist, vermag ich nicht zu sagen. Vielleicht hat diess seinen Grund darin, dass beide Säuren zu einander eine gewisse chemische Verwandtschaft haben, und eine Verbindung bilden, in welcher das Wasserstoffsuperoxyd inniger an dasjenige des Mangans gebunden ist, als in der wäßrigen isolirten Uebermangansäure ').

Wie es sich aber auch hiemit verhalten mag, jedenfalls ist es eine eben so auffallende als merkwürdige Thatsache, daß in einer Manganoxydulsalzlösung, mit Luft und Phos-

<sup>1)</sup> Diejenigen, welche die Existenz von Manganoxydsalzen annehmen, werden vielleicht die rothe Färbung der fraglichen Flüssigkeit der Anwesenheit eines solchen Salzes zuschreiben. Ich halte dafür, daß es keine solche Salze giebt, und bin mit Turner und anderen Chemikern der Meinung, daß die rothen Lösungen der sogenannten Manganoxydsalze als Gemische von Oxydulsalzen und Uebermangansäure auzusehen seyen.

phor in Berührung stehend, Uebermangansäure sich erzeugt, also die Bildung einer eminent oxydirenden Verbindung bestimmt wird durch die Anwesenheit eines der oxydirbarsten Stoffe, welche wir kennen. Eine solche Reaction müste völlig unbegreislich erscheinen, wüsten wir nicht, das der Phosphor unter gegebenen Umständen die Bildung des Ozons verursacht, einer Materie, deren Oxydationsvermögen dasjenige aller übrigen oxydirenden Agentien übertrifft. Freilich ist eben diese erste Fundamentalthatsache noch durchaus geheimnisvoll, trotz aller Erklärungen, die man über dieselbe zu geben versucht hat.

4) Da das Ozon in so vielen Beziehungen das Chlor nachahmt, so steht zu vermuthen, dass umgekehrt auch letzteres unter gegebenen Umständen Uebermangansäure zu erzeugen im Stande sey. Bringt man in der Kälte Salzsäure mit Mangansuperoxydhydrat zusammen, so erhält man bekanntlich eine braune Flüssigkeit (sogenanntes salzsaures Manganoxyd), die als eine lockere Verbindung des Manganchlorids mit Chlor angesehen werden kann. Gießt man nun in diese Lösung selbst sehr verdünnte Phosphorsäure oder phosphatische Säure, so entsteht eine rothe Flüssigkeit gleich derjenigen, die man erhält, wenn salzsaures gelöstes und phosphorsäurehaltiges Manganoxydul mit Ozon geschüttelt wird.

Ein Gemisch von Chlorwasser und der Lösung eines Manganoxydulsalzes in verdünnter phosphatischer Säure bleibt in der Dunkelheit farblos; wird aber dasselbe der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so erscheint es in kurzer Zeit lichtroth gefärbt. Eine tiefrothe Flüssigkeit läfst sich aber auf diese Weise nicht erhalten, was sich leicht aus dem Umstande begreift, dass das Sonnenlicht ziemlich stark entfärbend auf ein Gemisch von Phosphorsäure und Uebermangansäure einwirkt. Es wird daher die unter dem Einflusse des Lichts von Chlor erzeugte Uebermangansäure durch Besonnung beinahe wieder eben so schnell zerstört als gebildet.

Ein Gemisch von Bromwasser, Phosphorsäure und einer

Manganoxydulsalzlösung liefert im Sonnenlicht ziemlich rasch eine rothgefärbte Flüssigkeit.

5) Fügt man zur Lösung eines Manganoxydulsalzes in verdünnter Phosphorsäure oder phosphatischer Säure geschlemmtes Bleisuperoxyd, so entsteht sofort beim Schütteln eine colombinrothe Flüssigkeit, in ihren Eigenschaften übereinstimmend mit derjenigen, welche unter denselben Umständen mit Hülfe des Ozons erhalten wird.

Dass auch die in den voranstehenden Paragraphen gemachten Angaben zwischen Ozon, Chlor, Brom und Bleisuperoxyd eine schlagende Analogie begründen, sieht man ohne Mühe.

### IX. Neuere Versuche über die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft; von C. F. Schoenbein.

Da erfahrungsgemäß immer Ozon sich erzeugt, wenn Sauerstoff oder atmosphärische Luft elektrisirt wird, und es eben so gewiß ist, daß in unserer Atmosphäre unaufhörlich elektrische Entladungen stattfinden, so müssen in derselben auch fortwährend Spuren von Ozon vorhanden seyn. Und daß dem wirklich so sey, suchte ich schon vor Jahren durch die Thatsache zu beweisen, daß Stärkekleister, vermischt mit Jodkalium, welches völlig frei von jodsaurem Kali oder Kaliumsuperoxyd ist, in freier Luft sich bläut, während der gleiche Kleister in eingeschlossener feuchter Luft, sollte sie auch stark kohlensäurehaltig seyn, vollkommen farblos bleibt. Der Kohlensäure und dem Sauerstoff darf deshalb die Zersetzung nicht zugeschrieben werden, welche das Jodkalium in freier Luft erleidet.

Da die in der atmosphärischen Luft stattfindenden elektrischen Ausgleichungen bald stärker, bald schwächer sind, so muss auch der Ozongehalt der Atmosphäre zu verschie-

denen Zeiten verschieden stark seyn, muss also Jodkaliumkleister, der Einwirkung frei circulirender Luft ausgesetzt, in gleichgroßen, aber verschiedenen Zeiten ungleich stark sich bläuen. Seit vielen Monaten beobachte ich täglich die Einwirkung der freien Luft auf Jodkaliumkleister, und während dieses beträchtlichen Zeitraums habe ich mich auf das Genügendste überzeugt, dass diese Einwirkung zu verschiedenen Zeiten auffallend verschieden stark ist. meiner Beobachtungen ist der Hofraum des hiesigen Museums, in welchem die Luft so ziemlich frei sich bewegen kann. Der Kleister wird auf Streifen weißen Filtrirpapiers gestrichen und an Stellen aufgehangen, zu welchen die Luft ungehinderten Zutritt hat. Manchmal erscheint ein solcher Streifen nach mehrstündiger Aussetzung schon so stark gebläut, als er es zu anderen Zeiten unter sonst möglich gleichen örtlichen Umständen in eben so viel Tagen nicht wird, und ich habe zu wiederholtenmalen beobachtet, dass bei Schneefällen oder an regnichten gewitterhaften Tagen die Bläuung am raschesten stattfindet.

Seit ich das merkwürdige Verhalten des Ozons zu den Manganoxydulsalzen kenne, habe ich vielfältige Beobachtungen mit Papierstreifen angestellt, die mit gelöstem Mangansulphat getränkt worden waren. Als Ergebnis derselben hat sich herausgestellt, dass solche Streifen, eingeschlossen in mit gewöhnlicher Luft gefüllten Flaschen, weis bleiben, ob man die letzteren im Dunkeln halte oder in das Sonnenlicht stelle, ob die eingeschlossene Luft trocken oder feucht sey. Eben so verhält es sich mit Streifen, die in wohl verschlossenen Zimmern aufgehangen werden. Streifen aber, frei strömender Luft ausgesetzt, bräunen sich nach und nach ganz so, wie in künstlich ozonisirter Luft, nur natürlich viel langsamer. Ich besitze Streifen, die nach achttägiger Aussetzung schon merklich stark gebräunt erscheinen.

Schliesst man durch einen Stöpsel die eine Hälfte eines mangansulphathaltigen Papierstreifens in eine mit gewöhnlicher Luft gefüllte Flasche ein, und lässt man die andere Hälfte heraus ragen, das Ganze frei circulirender Luft aussetzend, so wird die

erstere Hälfte völlig weiß bleiben, die letztere aber nach und nach sich bräunen, gerade so, wie unter den gleichen Umständen der eingeschlossene Theil eines mit Jodkaliumkleister behafteten Streifens in seinem farblosen Zustand verharrt, während der in die freie Luft ragende Theil sich bläut. Hängt man das mangansulphathaltige Papier so auf, dass die eine Seite desselben vom Winde mehr getroffen wird, als die andere, so bemerkt man an jener auch eine stärkere Bräunung als an dieser. Ganz so verhalten sich auch die mit Jodkaliumkleister behafteten Streifen, und beifügen will ich noch, dass das mit Mangansulphat präparirte Papier in eben demselben Verhältnis rasch sich bräunt, in welchem der Kleister sich bläut. Kaum wird es aber nöthig seyn, ausdrücklich zu erwähnen, dass an letzterem unter sonst gleichen Umständen die Bläuung viel früher wahrgenommen wird, als die Bräunung am ersteren. Dass das in freier Luft gebräunte Mangansulphatpapier durch schweflichte Säure gerade so entfärbt wird, wie solches, das durch chemisches, Volta'sches und elektrisches Ozon gebräunt worden, ist ebenfalls eine von selbst verstandene Sache.

Da nun weder reiner Sauerstoff, nach dessen Gemeng mit Stickstoff und Kohlensäure Jod aus dem Jodkalium, oder Mangansuperoxyd aus dem Mangansulphat u. s. w. abscheiden kann, diess aber wohl das chemische, Volta'sche und elektrische Ozon zu thun vermögen, so schreibe ich auch die in freier Luft vor sich gehende Bräunung des mit Mangansulphat behafteten Papiers, wie die Bläuung des feuchten Jodkaliumkleisters der Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre zu, welches Ozon in Folge der in ihr stattfindenden elektrischen Ausgleichungen gebildet wird. Bei der ununterbrochenen Fortdauer dieser elektrischen Vorgänge müßten im Laufe einer langen Zeit merkliche Mengen Ozons in der Luft sich anhäufen, würde dasselbe nicht fortwährend entfernt durch die großen Massen oxydirbarer, die Erdoberfläche bedeckender Substanzen, zu denen vor allen die organischen Materien gehören, welche nach meinen Versuchen das Ozon rasch zerstören.

Zum Schlusse sey es mir gestattet noch eine Bemerkung beizufügen, welche vielleicht einiges Interesse für Aerzte und Physiologen haben dürfte. Nach meinen an mir selbst gemachten und in neuester Zeit wiederholten Versuchen verursacht das Einathmen ozonisirter Luft katarrhalische Affectionen, ähnlich denen, die durch das Chlor oder Brom veranlasst werden. Diese Thatsache liess mich schon lange vermuthen, dass das Einathmen großer Mengen freier atmosphärischer Luft, die den Jodkaliumkleister merklich stark bläut, Schnupfen, Katarrhe und dergleichen nach sich ziehen könnte. Im Laufe des verflossenen Winters und heurigen Frühjahres stellten mein Freund, Hr. Prof. Jung. und ich Vergleichungen an zwischen dem Auftreten katarrhalischer Erscheinungen und der Bläuung des Jodkaliumkleisters durch freie Luft. Hr. Jung zeichnete die Tage auf, welche sich durch die Häufigkeit katarrhalischer Erkrankungen auszeichneten, und ich diejenigen, an welchen meine Papierstreifen rasch gebläut wurden. Bei der Vergleichung unserer Beobachtungen konnten wir nicht umhin, ein auffallendes Zusammentreffen beider Erscheinungsreihen zu bemerken: Meinen stark bläuenden Tagen folgten auffallende Schnupfen - und Katarrhtage. Wünschenswerth wäre es. wenn auch anderwärts ähnliche Beobachtungen und Vergleichungen angestellt würden; denn nur auf diesem Wege vermögen wir zur völligen Gewissheit zu gelangen, ob bei den erwähnten Erscheinungen die gleiche Ursache zu Grunde liege.

Basel, im Junius 1847.

## X. Das Ozon als Reagens für Mangan; con C, F. Schoenbein.

Ich habe neulich in diesen Annalen gezeigt, dass die Manganoxydulsalze, seyen sie in Wasser gelöst oder befinden sie sich im festen Zustande, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch zersetzt werden, indem deren Basis in Form von Mangansuperoxydhydrat sich ausscheidet und gleichzeitig natürlich auch die Säure in Freiheit gesetzt wird. Wie nun dieses merkwürdige Verhalten dazu benutzt werden kann, die Anwesenheit kleiner Mengen Ozons in Sauerstoffgas, atmosphärischer Luft u. s. w. mit Leichtigkeit zu ermitteln, dadurch, dass man mangansulfathaltige Papierstreifen in das zu prüfende Gas hängt, und aus der eintretenden Bräunung derselben auf das Vorhandenseyn des Ozons schliesst, so kann natürlich auch umgekehrt letzteres als Reagens für Manganoxydulsalze dienen. - So weit meine Versuche gehen, giebt es außer dem basisch essigsauren Blei keine anderen Salze, aus welchen das Ozon ein Superoxyd abzuscheiden vermöchte, und ich habe mich überzeugt, dass jenes so kräftig oxydirende Agens namentlich nicht auf die Kobalt- und Nickelsalze irgendwie einwirkt. Will man nun sehen, ob eine Salzlösung ozonhaltig sev. so tränkt man mit ihr einen Streifen Filtrirpapiers und hängt diesen noch feucht oder trocken in stark ozonisirter Luft Je nach der Reichhaltigkeit der Lösung an Mangan wird unter den angegebenen Umständen besagter Streifen rascher oder langsamer, und mehr oder weniger stark sich bräunen, und diese Bräunung durch gasförmige schweflichte Säure sich augenblicklich zerstören lassen. Von der Empfindlichkeit des Reagens mögen folgende Angaben einen Be-200 Theile Zinkvitriol mit einem Theil griff gewähren. krystallisirten Zinksulfats wurden in 2000 Theilen Wassers gelöst und damit Papierstreifen getränkt. Führt man letztere im nassen Zustand in ozonisirte Luft ein, so bemerkte man an ihnen nach zwölf Minuten eine deutliche Bräunung, und an trocknen Streifen schon nach fünf Minuten. Enthielt die Lösung auf 1000 Theile Zinkvitriols einen Theil Mangansulfats, und waren beide Salze in 10000 Th. Wassers gelöst, so wurde die Anwesenheit des letzteren noch deutlich durch Bräunung des Papiers angezeigt, nur mußte dasselbe in diesem Falle etwas länger in der Ozonatmosphäre verweilen. Es ist eine selbst verstandene Sache, daßs die zu prüfende Flüssigkeit in etwas concentrirtem Zustande angewendet werden muß, da bei zu großer Verdünnung derselben leicht zu wenig Mangansalz vorhanden seyn könnte, als daß der getränkte Papierstreifen noch merklich gebräunt würde.

Da, wie schon bemerkt, das Ozon aus keinem Salze, den Bleiessig ausgenommen, ein Superoxyd ausscheidet, und namentlich auf die Nickel- und Kobaltsalze wirkungslos ist, so könnte dasselbe vielleicht in manchen Fällen zu dem analytischen Zwecke angewendet werden, das Mangan in Form von Superoxydhydrat von anderen basischen Metalloxyden, insbesondere aber von denen des Nickels und Kobalts zu trennen; obwohl nicht in Abrede zu stellen ist, das ein solches Verfahren etwas langwierig wäre. Man müste zu diesem Behufe eine manganhaltige Lösung so lange mit stark ozonisirter Luft schütteln, bis sich kein Superoxyd aus der Flüssigkeit mehr abscheide. Ich habe neulich in diesen Annalen auch der Thatsache erwähnt, dass Lösungen von Manganoxydulsalzen mit Chlorwasser vermischt und der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, unter Abscheidung von Mangansuperoxyd, ebenfalls ziemlich rasch zersetzt werden. Diese Wirkungsweise macht es möglich, mit Hülfe des Chlors das Mangan leicht von gewissen anderen Metallen, und namentlich auch vom Nickel und Kobalt zu trennen, in sofern nach meinen Erfahrungen die Salze der letztgenannten Basen vom Chlor auch unter Lichteinslus nicht afficirt werden. Löst man 1000 Theile Zinkvitriols und einen Theil krystallisirten Mangansulfats in 10000 Theilen Wassers auf, und vermischt man diese Flüssigkeit

mit etwa ihrem Drittel Chlorwassers, so wird aus einem solchen Gemisch im Sonnenlicht bald die Ausscheidung des Mangansuperoxydhydrats beginnen und hiedurch die Flüssigkeit getrübt werden. Beifügen will ich noch, dass nach mehrtägiger Insolation kein Mangan mehr in der erwähnten Lösung nachgewiesen werden konnte. Es scheint demnach, als ob sich das Chlor zur Abtrennung des Mangans von manchen Metallen mit Bequemlichkeit benutzen lasse.

Basel, im September 1847.

### XI. Ueber die Bläue des Eises in hohen Gebirgsregionen; von G. Osann

Linem Jeden, der die Alpen besucht hat, ist die schöne blaue Farbe, welche die Spalten der Glätscher zeigen, hinlänglich bekannt, eben so, dass unser gewöhnliches Fluseis nichts Aehnliches der Art zeigt. In Beziehung auf diese Farbe habe ich nun in der Mitte des Septembers dieses Jahres eine Beobachtung gemacht, welche mir ganz bemer-kenswerth erscheint. — Ich befand mich um diese Zeit in Tyrol, und hatte das Glück bei einem ganz wolkenfreien Himmel das Wormser Joch zu besteigen. Es ist diess die höchste jetzt fahrbare Strasse, 8900' über dem Meer. Ein Paar Tage vorher hatte es tüchtig geschneit, und der Schnee lag mehrere Fuss hoch auf dem Joch. Der Himmel über mir war mehr schwärzlich als dunkelblau. Ich machte mit meinem Stock, dessen unteres Ende ungefähr 3" Durchmesser hatte, ein horizontales Loch in den Schnee von beiläufig 2' Länge. Als ich in dasselbe sah, erschien der Hintergrund des Loches eben so blau gefärbt, wie die Spalten der Glätscher. Dieselbe Beobachtung machte mein Reisegefährte, ein Kaufmann aus Hamburg. - Hiernach sollte man meinen, dass die Beschaffenheit der Luft in diesen hohen Regionen Einfluss auf die Färbung dieses Eises habe. Würzburg, den 8. Oct. 1847.

### XII. Bemerkungen über das specifische Gewicht des Samarskits (Uranotantals); von Heinr. Rose.

Einige Zeit nachdem ich meine Bemerkungen über die Ilmensäure des Hrn. Hermann bekannt gemacht hatte 1), in welchen ich zeigte, dass dieselbe mit etwas Wolframsäure verunreinigte Niobsäure sey, erschien von demselben eine neue Abhandlung über das Ilmenium<sup>2</sup>), in welcher er mehrere Eigenschaften der wichtigsten Verbindungen des angeblich neuen Metalls beschreibt. Hr. Hermann konnte bei Bekanntmachung seiner Abhandlung noch nicht die meinige kennen. Da ich in derselben ausführlich darauf aufmerksam gemacht habe, dass die Unterschiede, welche zwischen der Niobsäure, und der Ilmensäure stattfinden, von einem kleinen Gehalte von Wolframsäure in letzterer herrühren, so scheint es mir nicht nöthig noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen. In der That lassen sich alle Verschiedenheiten, die Hr. Hermann in seiner neusten Abhandlung von der Ilmensäure, verglichen mit der Niobsäure, angiebt, höchst genügend erklären, wenn in letzterer eine geringe Menge von Wolframsäure angenommen wird. Hr. Hermann wird sich auch selbst von der Gegenwart derselben in der Ilmensäure überzeugen können, wenn er eine nicht zu geringe Menge der aus dem Yttroilmenit dargestellten Säure, auf die bekannte Weise mit Kohle gemengt, in einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, erst in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt, um die atmosphärische Luft aus dem Apparate zu vertreiben, und sodann in Chlorgas. Es wird sich dann außer dem weißen Niobchlorid auch rothes Wolframchlorid bilden, das, weil es flüchtiger als ersteres ist, durch eine gelinde Hitze von demselben abgetrieben werden kann.

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, Bd. 71, S. 517.

<sup>2)</sup> Journ. für practische Chemie, Bd. 40, S. 457.

Hr. Hermann beschreibt das Chlorilmenium als schweselgelbe Prismen. Aber die gelbe Farbe ist dem Chlorid des
Niobs nicht eigenthümlich, wie dem Pelop- und Tantalchlorid, wohl aber kann es dieselbe erhalten, wenn es durch
eine geringe Menge von rothem Wolframchlorid tingirt wird,
das aber auf die beschriebene Weise von ihm verslüchtigt
werden kann.

Hr. Hermann scheint den sogenannten Yttroilmenit für verschieden von dem Samarskit (Uranotantal) zu halten, und stützt sich auf eine briefliche Mittheilung, die er von mir über die Zusammensetzung des letzteren erhalten hat. Diese Mittheilung betraf die Untersuchungen, die Hr. Wornum in meinem Laboratorium über das Mineral angestellt hatte. Ich hatte aber in dem Briefe bemerkt, dass diese Untersuchungen sich nicht zur öffentlichen Mittheilung eigneten, indem sie unter sich nicht gut übereinstimmten, da die richtige Methode der Trennung der verschiedenen Bestandtheile von einander, namentlich der Yttererde vom Uranoxyd, noch nicht aufgefunden worden war.

Da indessen Hr. Hermann einige kleine Stückchen seines Yttroilmenits an meinen Bruder gesandt hatte, so konnte man sich von der Identität des Yttroilmenits und des Samarskits vollkommen überzeugen.

Nur in einem Punkte weichen hinsichtlich dieses Minerals die Angaben des Hrn. Hermann wesentlich von den meinigen ab; es ist diese in dem specifischen Gewichte. Aber diese Verschiedenheit der Angaben beruht auf einer sehr merkwürdigen Eigenschaft des Minerals, die besonders in physikalischer Hinsicht sehr hervorgehoben zu werden verdient.

Das specifische Gewicht bei den verschiedenen Stücken des Samarskits weicht etwas von einander ab, wie diess auch bei den ihm ähnlichen Mineralien, Gadolinit, Tschefkinit u. s. w., der Fall zu seyn scheint 1). Bei den Stükken, die nicht mit Columbi verwachsen waren, und wel-

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, Bd. 59, S. 481.

che eine Niobsäure lieferten, die keine Pelopsäure enthielt, war nach den Wägungen von meinem Bruder, von mir und von Hrn. Worn um das spec. Gewicht 5,625, 5,617 und 5,6142. Stücke, die mir später übersandt wurden, hatten, nach Hrn. v. Peretz, das spec. Gewicht 5,68, und bei einer vor Kurzem angestellten Wägung fand ich dasselbe sogar noch höher, nämlich 5,717.

Bei dem Gadolinit ist der Unterschied in dem spec. Gewicht noch größer; es schwankt bei dem von Ytterby zwischen 4,097 bis 4,226, als Resultat von mehr als 30 Versuchen. Ich habe ferner darauf aufmerksam gemacht, daß verschiedene Bruchstücke des Gadolinits von einem und demselben größeren Stücke schon ein verschiedenes spec. Gewicht zeigen.

Ganz im Widerspruch mit den angeführten Angaben über das spec. Gewicht des Samarskits stehen die des Hrn. Hermann über das des Yttroilmenits. Nach ihm ist dasselbe bei drei verschiedenen Proben 5,398; 5,430 und 5,450. Der Unterschied seiner Angaben von den oben angeführten ist so bedeutend, dass man ihn nicht von den Schwankungen herleiten kann, die zwischen dem spec. Gewichte der verschiedenen Stücke stattfinden mögen.

Der Samarskit zeigt beim Erhitzen eine auffallende Lichterscheinung, wie das der Gadolinit, der Orthit, der Tschefkinit und andere Mineralien zeigen. Alle diese Mineralien verlieren durch Erhitzen und nach der Erscheinung des Erglühens die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden zu können. — Auch der Samarskit ist im ungeglühten Zustand durch Chlorwasserstoffsäure, obgleich schwer, aufschließbar; aber auch er verliert diese Eigenschaft, nachdem er geglüht worden ist.

Das spec. Gewicht ist bei den Mineralien, welche beim Glühen eine Lichterscheinung zeigen, nach dem Glühen weit bedeutender, als im ungeglühten Zustand, wenn auch durch's Glühen kein Unterschied oder fast kein Unterschied hinsichtlich des absoluten Gewichts hervorgebracht wird. Scheerer zeigte diess beim Gadolinit, Orthit und Allanit von Norwegen '). Beim Gadolinit von Ytterby fand ich, dass während der Glühverlust nur zwischen 0,38 und 0,43 Procent beträgt, das spec. Gewicht des ungeglühten und des geglühten Minerals sich wie 4,097 zu 4,287 und wie 4,226 zu 4,456 verhält '2). Beim Tschefkinit ist das spec. Gewicht des ungeglühten Minerals zwischen 4,508 und 4,5296; das des geglühten hingegen 4,615, und wenn er geschmolzen ist, wodurch er krystallinisch wird, 4,717 3).

Bei dem Samarskit findet aber hinsichtlich des spec. Gewichts im ungeglühten und geglühten Zustande gerade das Umgekehrte statt. Er erhält nach dem Glühen, und nachdem die Lichterscheinung sich gezeigt hat, ein höheres spec. Gewicht als er zuvor hatte, ein Umstand, worauf ich schon vor längerer Zeit aufmerksam gemacht habe 1).

Bei meinen früheren Versuchen erhielt ich folgende Resultate. Das angewandte Mineral im ungeglühten Zustande hatte das spec. Gewicht 5,617. Durch's Erhitzen decrepitirt es sehr heftig, so daß es nicht möglich war, mit Genauigkeit den Glühverlust zu bestimmen und zugleich die Lichterscheinung bemerken zu können. In zwei Versuchen betrug derselbe 0,44 und 1,02 Proc., aber diese Angabe ist gewiß ungenau, und man kann mit Bestimmtheit annehmen, daß derselbe bei weitem geringer ist. Das spec. Gewicht des geglühten Minerals im gepulverten Zustande fand ich in drei verschiedenen Versuchen 5,485; 5,407 und 5,3736.

Später habe ich diese Resultate bestätigt. Die angewandten Stücke des ungeglühten Minerals hatten das spec. Gewicht 5,715; nach dem Glühen und nachdem die Lichterscheinung sich gezeigt hatte, war das spec. Gewicht als Pulver 5,3735.

Durch das Glühen erleidet diess Mineral keine Verän-

- 1) Poggendorff's Annalen, Bd. 51, S. 493.
- 2) Ebendaselbst, Bd. 59, S. 481.
- 3) Ebendaselbst, Bd. 62, S. 591.
- 4) Ebendaselbst, Bd. 52, S. 591.

derung in der Farbe, wenn es beim Ausschlufs der Luft geschieht. Beim Zutritt der Luft werden die obersten Stücke während der Lichterscheinung etwas hellbräunlich.

Da Hr. Hermann die Meinung geäussert hat, das das von mir untersuchte Mineral vielleicht ein anderes sey, als sein Yttroilmenit, so untersuchte ich das spec. Gewicht der kleinen Quantität des Yttroilmenits, welche er an meinen Bruder gesandt hatte. Das Gewicht der ausgesuchten Stükken betrug noch nicht 3 Grammen. Ich fand das spec. Gewicht im ungeglühten Zustand 5,703; das des geglühten und gepulverten Minerals aber 5,454.

Man sieht hieraus, dass die Angaben des Hrn. Hermann über das spec. Gewicht des Samarskits richtig sind, sich aber auf das Mineral im geglühten Zustand beziehen.

Es ist so wahrscheinlich anzunehmen, dass wenn ein Körper durch's Glühen in einen isomerischen Zustand übergeht, während er dabei eine Lichterscheinung zeigt, die Ursache der letzteren aus dem Unterschiede in der specifischen Wärme im ungeglühten und geglühten Zustand herrühre. Es ist mir in der That geglückt, nach mehreren fruchtlosen Versuchen zu finden, dass die Lichterscheinung, welche der Gadolinit und das vermittelst Ammoniak gefällte Chromoxyd zeigen, mit einer plötzlichen Freiwerdung von Wärme begleitet ist 1). Es schien mir nun wichtig zu untersuchen, ob eine ähnliche plötzliche Wärmeentwicklung auch beim Erhitzen des Samarskits während der Lichterscheinung bemerkt werden kann, da bei diesem Minerale durch's Glühen keine Contraction, sondern eine Dilatation des Volumens stattfindet.

Ich wandte zu diesen Versuchen denselben Apparat an, den ich früher beim Gadolinit und beim Chromoxyd benutzt hatte. Ich glühte das Mineral in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, die mit einer langen, engen Thermometerröhre luftdicht in Verbindung gebracht worden war, welche am Ende gebogen, in eine Flüssigkeit tauchte. Während das Mineral in

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, Bd. 59, S. 479.

der Glasröhre durch's Erhitzen zum gleichförmigen Glühen gebracht wurde entwich gleichmäsig ein Theil der durch's Erhitzen ausgedehnten Luft durch die Flüssigkeit. So wie beim Gadolinit und beim Chromoxyd die Lichterscheinung sich zeigte, wurde die Luftentwicklung plötzlich bedeutend stärker; nach Beendigung der Lichterscheinung wurde sie so gleichförmig, wie vor derselben. Beim Samarskit konnte aber, als die Lichterscheinung erschien, keine bedeutendere Luftentwicklung wahrgenommen werden; sie blieb eben so gleichförmig, wie vor und nach derselben.

So wichtig mir das Resultat dieses Versuchs zu seyn scheint, so muss ich doch bemerken, dass ich denselben zwar mit aller Sorgfalt angestellt habe, indessen doch nur Ouantitäten von 3 bis 4 Grammen dazu anwenden konnte. In den Versuchen mit Gadolinit und Chromoxyd habe ich wohl zehnfach größere Mengen benutzen können. wäre daher wohl wünschenswerth, dass Chemiker, die gröfsere Mengen des Minerals zu ihrer Verfügung haben, mit diesen den Versuch wiederholen möchten.

Wenn sich aber die beschriebenen Versuche bestätigen sollten, so scheint dadurch eine Vermuthung, welche ich vor längerer Zeit geäußert habe 1), etwas an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen. Wenn Körper aus einer Modification in eine andere isomere übergehen, und dadurch in ihren Eigenschaften sich mehr oder weniger wesentlich verändern, so kann dieser Uebergang entweder mit einer Wärmeentwicklung, oder mit einer Wärme- und Lichtentwicklung, oder nur mit einer Lichtentwicklung verbunden seyn, wenn es überhaupt streng erwiesen ist, dass eine Lichtentwicklung ohne gleichzeitige Wärmeentwicklung stattfinden In dem ersten Fall, und auch in dem zweiten Fall kann dabei eine Contraction, im dritten Fall eine Dilatation des Volumens stattfinden. Auch die Lichterscheinungen bei der Krystallisation gewisser Substanzen, wenn dieselben aus dem glasartigen in den krystallinischen Zustand übergehen, gehören zu dem dritten Fall; und nach den Un-

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, Bd. 52, S. 599.

tersuchungen von Guibourt zeigt die glasartige arsenichte Säure ein höheres spec. Gewicht als die porcellanartige oder krystallisirte. Wenn also glasartige arsenichte Säure aus ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure unter Lichterscheinung krystallisirt, wobei ich keine Wärmeentwicklung bemerken konnte, so scheint diese Erscheinung der Lichterscheinung beim Glühen des Samarskits analog zu seyn. — Die Lichterscheinung also, welche bei dem Uebergang einer Substanz in einen andern isomerischen Zustand wahrgenommen wird, kann gleichsam ein Aequivalent für die Wärmeentwicklung seyn, die bei ähnlichen Gelegenheiten sich zeigt, und während bei letzterer eine Contraction stattfindet, nimmt man bei ersterer eine Dilatation wahr.

Hr. Hermann hat die Ilmensäure, außer in dem Yttroilmenit, auch in dem Pyrochlor von Miask gefunden. Ich
habe zwar dieses Mineral nicht selbst untersucht, aber Hr.
Wöhler, der dasselbe analysirt hat, schickte mir die aus
demselben dargestellte Säure. Ich fand, daß dieselbe vorzugsweise aus Niobsäure besteht, gemengt mit etwas Wolframund Pelopsäure, und einer nicht ganz unbeträchtlichen Menge
von Titansäure.

# XIII. Analyse des Braunauer Meteoreisens; von A. Duflos und N. VV. Fischer.

#### 1) Behandlung mit Salpetersäure.

5,16 Gramm von der Meteormasse, welche mittelst einer gehärteten Feile von der ganzen Masse abgefeilt worden waren, wurden in einer Kochflasche, welche mit einem Gasableitungsrohr versehen war, dessen äußerer Schenkel unter Wasser ausmündete, mit einem Ueberschuß reiner Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung behandelt, und die Flüssigkeit bei mäßiger Wärme bis zur Trockne verdunstet.

Das vorgeschlagene Wasser reagirte auf Chlor.

Der Rückstand im Kölbchen wurde mit Aetzammoniak wiederholt ausgekocht und filtrirt. Das bläulich gefärbte Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert, darauf mit salpetersaurer Silber- und Barytauflösung geprüft.

Das erste Reagens gab Chlor, das zweite Schwefelsäure, und somit Schwefel zu erkennen.

Nachdem mit Chlorwasserstoffsäure das überschüssige Silber und mit verdünnter Schwefelsäure der überschüssige Baryt ausgefällt worden war, wurde das Filtrat von Neuem mit Aetzammoniak alkalisch gemacht und Schwefelwasserstoffgas dazu geleitet. Der entstandene schwarze Niederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht, das Filtrat von Neuem mit Salpetersäure angesäuert, durch Verdunsten concentrirt, filtrirt und zuerst mit kaustischem, dann mit kleesaurem Ammoniak versetzt.

Es entstand eine weiße Trübung, welche durch Essigsäure nicht verschwand, daher Kalk und folglich Calcium. Die von kleesaurem Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde wit phosphorsaurem Ammoniak versetzt.

Es entstand nach längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag, daher Magnesia, folglich Magnesium.

Der von Ammoniak nicht gelöste Antheil der zur Trockne verdunsteten salpetersauren Auflösung (Eisenoxyd) wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch es bis auf einige unbedeutende weiße Flocken sich löste.

Dieser höchst unbedeutende Rückstand war Kieselsäure, folglich Silicium.

Die chlorwasserstoffsaure Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt versetzt und kalt damit digerirt. Nach 24 Stunden wurde das abgeschiedene Eisenoxyd abfiltrirt, der Baryt im Filtrat mit Schwefelsäure ausgefällt abermals filtrirt, das Filtrat mit Aetzammoniak übersättigt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es entstand ein schwarzer Niederschlag, welcher auf dasselbe Filter, worauf bereits der erste Niederschlag gesammelt worden war, gebracht und sorgfältig mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüßt wurde. Dieser

Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Aetzkalilösung versetzt.

Es entstand ein apfelgrüner Niederschlag. Nickeloxydhydrat, folglich Nickel.

Dieses Nickeloxydhydrat ausgesüst, getrocknet und geglüht, betrug, von den in Arbeit genommenen 5,16 Gramm, 0,364. Da beim Wiederauslösen in Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt und aus der Lösung mit salpetrigsaurem Kali ein gelber Nicderschlag gebildet wurde, so enthält das Nickeloxyd Kobalt. Es wurde daher von Neuem in Chlorwasserstoffsäure ausgelöst, die Lösung mit salpetrigsaurem Kali im Ueberschuss versetzt, der dadurch gebildete Niederschlag — ein aus salpetrigsaurem Kali und Kobaltoxyd bestehendes Doppelsalz — absiltrirt und das Filtrat abermals mit Aetzkali gefällt 1). Dieser Niederschlag, getrocknet und geglüht, wog 0,329 Grm. = 0,2589 Nickel. Aus dem gelben Kobaltniederschlag wurden 0,0348 Kobaltoxyd = 0,0273 Kobalt erhalten.

1) Indem wir durch die Chlorentwicklung beim Auflösen in Salzsäure die Gegenwart von Kobalt erkannten, und zur Scheidung desselben vom Nickel schreiten wollten, erinnerte ich mich einer vor langer Zeit (1830) gemachten Beobachtung, nach welcher salpetrichtsaures Kali das Kobalt aus der Auflösung als ein gelbes unlösliches Pulver - ein Doppelsalz - niederschlägt. Da ich nun bei einer näheren Untersuchung fand, dass diese Reaction des salpetrichtsauren Kalis vollkommen dazu sich eignet, um Kobalt von Nickel vollständig zu trennen, so wandten wir dieses Verfahren bei unserer Untersuchung an. Dieses Verfahren zeichnet sich sowohl durch seine Einfachheit als Leichtigkeit vor allen anderen aus, indem es einzig und allein darin besteht, dass man zu der salpeter- oder salzsauren Auflösung beider Metalle eine gesättigte Auflösung von salpetrigsaurem Kali im Ueberschuss setzt, wodurch sosort oder nach einiger Zeit - je nach der Concentration der Auflösungen - der größte Theil des Kobalts gefällt wird. Um vollends jede Spur abzuscheiden, wird die Flüssigkeit bei gelinder VVärme zur Trockne verdampst, und der Rückstand in VVasser, mit etwas Aetzammoniak versetzt, aufgelöst. Das Kobalt bleibt dann als gelbes Pulver ungelöst. Ueber das Nähere dieser Scheidung, die Natur dieses Doppelsalzes, so wie über salpetrigeaure F. Salze überhaupt in der Folge.

#### 2) Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure.

2 Grm. wurden mit einem Uebermaass von mäsig verdünnter Salzsäure ohne Anwendung von Wärme digerirt, bis keine Einwirkung mehr wahrgenommen wurde. Es blieben einige wenige schwarze Flocken ungelöst, welche durch Abgiessen der Auflösung von Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen von dem Aufgelösten getrennt, endlich auf Platinblech gebracht, darauf eingetrocknet und bis zum Glühen erhitzt wurden. Als das Blech glühte, war ein schnelles Verglimmen (folglich Kohlenstoff) sichtbar, und ein äußerst geringer grauer Rückstand (Kieselsäure) auf dem Blech zurückgeblieben.

Die salzsaure Lösung wurde mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert und lose bedeckt an einen warmen Ort 24 Stunden lang gestellt. Nach dieser Zeit hatte sich eine geringe Menge eines schmutzig bräunlichweißen Niederschlags auf dem Boden des Gefässes angesammelt. Die darüber stehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag auf ein Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser, wozu ein wenig Salzsäure gesetzt war, ausgesüßt, und endlich auf dem Filter selbst mit Ammoniumsulfhydrat behandelt, wodurch er mit Hinterlassung eines geringen schwärzlichbraunen Rückstands aufgelöst wurde. Letzterer wurde auf demselben Filter mit etwas mässig verdünnter erwärmter Salpetersäure übergossen, die salpetersaure Flüssigkeit in einem Uhrglase bei gelinder Wärme eingetrocknet, der Rückstand hierauf mit Aetzammoniak versetzt, ein Tropfen aufgelöstes Blutlaugensalz zugefügt und das Ganze sich selbst überlassen. Nach mehreren Stunden trat eine sehr deutlich wahrnehmbare Abscheidung von Kupfereisencyanür ein, folglich Kupfer 1).

<sup>1)</sup> Unter allen Reagentien für Kupfer habe ich das Kaliumeisencyanür, in der angegebenen Art angewandt, als das empfindlichste und sicherste gefunden, wodurch die geringsten Spuren in der Auflösung der verschiedensten Metallsalze zu entdecken sind. Die Auflösung, in welcher man Spuren von Kupfer vermuthet, wird nämlich mit Aetzammoniak versetzt und mit einer geringen Menge Kaliumeisencyanürlösung verseux. Un-

Die geschwefelte ammoniakalische Flüssigkeit wurde eingetrocknet, der Rückstand mit Soda gemengt und ein Theil der Mischung auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt. Die Entwicklung eines knoblauchartigen Geruchs war unzweideutig wahrnehmbar, folglich Arsenik.

Von der Eisenoxydullösung wurde behufs der quantitativen Bestimmung des Eisens ein Theil, welcher 0,217 Grm. der Substanz entsprechend war, durch Salpetersäure oxydirt, darauf stark verdünnt und tropfenweise in einem Uebermaasse von siedender Ammoniakslüssigkeit eingetragen. Das Eisenoxydhydrat wurde gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es wog 0,285 Grm. Dieses giebt für 5,16 Grm. des Meteoreisens 6,773 Oxyd, = 4,7411 metallisches Eisen. Eine zweite gleiche Portion von der Eisenoxydulauslösung wurde oxydirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt. Der gesammelte ausgesüßte und geglühte Niederschlag wog 0,285, also eben so viel wie im vorhergehenden Versuche.

### 3) Behandlung mit Alkalien.

1 Grm. von der gefeilten Substanz wurde mit dem Fünffachen eines Gemisches aus gleichen Theilen reinen salpetersauren Kalis und kohlensauren Natrums gemengt und in einem silbernen Tiegel einige Zeit im glühenden Fluss erhalten. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser gekocht, die Abkochung filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wodurch es sich gelb färbte. Schweflige Säure brachte darin keine grüne Färbung hervor. Es wurde mit Ammoniak übersättigt, wodurch keine Trübung eintrat, darauf Schwefelwasserstoffgas eingeleitet und das Gemisch in einem verschlossenen Gefäse hingestellt. Nach mehreren Tagen hatten sich einige wenige bräunliche Flokken abgelagert. Sie wurden durch Abgiefsen und Filtriren

mittelbar ist natürlich keine Reaction wahrzunehmen, aber in dem Grade als in dem offenstehenden Gefässe das Ammoniak sich verslüchtigt, stellt sich die Röthung der Flüssigkeit und später auch die Abscheidung des Kupsereisencyanürs an den VVänden des Gesässes ein.

von der Flüssigkeit getrennt, darauf in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, die Lösung mit etwas Soda eingetrocknet und in der Löthrohrslamme auf Platindraht erhitzt. Die Probe färbte sich blaugrün, folglich Mangan.

Die klare abfiltrirte Flüssigkeit wurde von Neuem mit Schwefelsäure übersättigt, bis auf die Hälfte verdunstet, abermals filtrirt, und das Filtrat mittelst einer ammoniakalischen Bittersalzlösung auf Phosphorsäure geprüft — es fand auch nach längerer Zeit keine Fällung statt.

Aus allem diesen geht hervor, dass das Meteoreisen von Braunau in seiner qualitativen und quantitativen Zusammensetzung die größte Aehnlichkeit mit dem von Bohumiliz besitzt. Seine Bestandtheile sind, wie aus dem vorhergehenden hervorgeht, in 100 Theilen:

Eisen	91,882	
Nickel	5,517	
Kobalt	0,529	
Kupfer		
Mangan	1	
Arsenik	1	
Calcium	1	
Magnesium	<b>2,072</b>	
Silicium		
Kohlenstoff	1	
Chlor		
Schwefel		
	100,000.	1)

XIV.

<sup>1)</sup> Seit der Anstellung dieser Analyse hat sich noch die merkwürdige Thatsache ergeben, dass das Braunauer Meteoreisen nicht durchweg homogen ist, sondern Knollen von Schwefeleisen (worin — der Schles. Zeitvom 14. Oct. zusolge — Hr. Prof. Fischer auch Kohle, Phosphor
und Chrom gefunden) eingeschlossen enthält. Man verdankt diese Thatsache zunächst der Liberalität des Hrn. Prälaten Dr. Rotter, Abt der
Benedictiner Abtei zu Braunau, welcher bereitwilligst gestattete von der
zu Hauptmannsdorf gefallenen Masse Stücke für verschiedene Breslauer
Institute, für Hrn. v. Humboldt und für die Berliner Mineralien-Sammlung abzusägen. Das letztere, recht bedeutende Stück enthält auch eines
solchen Einschlus.

XIV. Ueber die Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins, so wie einiger anderen Oxyde der edlen Metalle auf galvanischem VV ege; von Dr. Hittorf aus Bonn.

Nachdem Berzelius der Ansicht von De la Rive über die Natur des Ozons beigetreten, lenkt Schoenbein') die Aufmerksamkeit wieder auf die verschiedenen Umstände, unter denen der Sauerstoff am kräftigsten oxydirend aufzutreten pflegt. Mit Recht hebt er das Verhalten der Superoxyde hervor, deren zweites Sauerstoffatom als eines der stärksten Oxydationsmittel bekannt ist. Vor allen dürfte hier an die Superoxyde der Alkalien zu erinnern seyn, welche wohl jedes Metall anzugreifen im Stande sind. Seit ihrer Entdeckung durch Gay-Lussac und Thénard sind sie vielleicht nicht mehr zur Untersuchung gezogen worden, und dadurch etwas in Vergessenheit gerathen.

Ein sehr bequemes Mittel, dieselben zu erhalten und ihre Einwirkung auf die Metalle zu studiren, besitzen wir in der galvanischen Kette. Zersetzen wir nämlich die Sauerstoffsalze der Alkalien in geschmolzenem Zustande, so wird der negative Pol, aus welchem Metall er bestehen mag, sehr heftig angegriffen. Meine Beobachtungen erstrecken sich auf die leichtslüssigen Salze, auf die salpetersauren und chlorsauren, so wie auf die Hydrate der Alkalien. Dieselben erfordern im geschmolzenen Zustande keinen stärkeren Strom zur Zerlegung, als in wäßriger Lösung. Schon zwei gewöhnliche kleine Grove'sche Elemente reichen hin, um die zu beschreibenden Erscheinungen hervorzurufen. Wendet man ein einziges an, so ist die Zersetzung, der Polarisung der Elektroden wegen, sehr schwach. Regel benutzte ich, um die Wirkung zu verstärken, drei bis fünf Elemente. Das Salz befand sich in einem Porcel-

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, Bd. 71, S. 517.

lan- oder Silbertiegel über der Berzelius'schen Lampe im Flusse. Die Elektroden endlich waren dünne Streifen der verschiedenen Metalle.

Ich beginne mit dem Verhalten, welches die salpetersauren Salze während der Zersetzung zeigen. positive Pol von Platin gewählt, so entwickelt sich daran der Sauerstoff in großen Blasen, und zugleich zeigen sich die gelben Dämpfe der salpetrigen Säure. Am negativen Pol findet keine Gasentwicklung statt. Am heftigsten von den edlen Metallen wird das Platin hier oxydirt. Platte fliesst im Kali-Salpeter fortwährend eine tiefblaue Flüssigkeit ab; sie geht sogleich, wie sie die Streifen verlässt, in ein gelbes und grünes Oxyd über, welche beide, mit einander gemengt, im Salpeter suspendirt bleiben. Nach dem Erkalten zieht das Salz Feuchtigkeit an, und das grüne Oxyd verwandelt sich in das gelbe. Im salpetersauren Natron, in welchem die Oxydation weit schwächer stattfindet. erscheint die blaue Farbe heller und schöner, und gleicht ganz dem Berlinerblau. Aus diesem Oxyde entsteht hier nun das gelbbraune. Man darf bei diesem Versuche die Temperatur des geschmolzenen Salzes nicht zu hoch halten; am besten ist diejenige, bei der das Salz eben vollkommen flüssig geworden. In der Hitze, in welcher der Salpeter schon Sauerstoff abgiebt, beobachtet man sowohl im Kalials Natron-Salpeter, an der Platte wie im Salze nur das gelbbraune Oxyd.

Ist der negative Pol von Gold, so entsteht im Kali-Salpeter in hoher Temperatur eine grüne Flüssigkeit, welche aber nur an dem Streifen zu bemerken ist. Sobald sie absliefst, ist sie reducirt; braunes Gold bleibt im Salze verbreitet. Diese grüne Oxydationsstuse bildet sich nicht in niederer Temperatur und im salpetersauren Natron. Es entsteht hier das schwarzviolette Oxyd, welches theilweise unzersetzt bleibt. Auffallenderweise hastet dasselbe sehr fest an den Wänden des Porcellantiegels, läst sich nicht abwischen und widersteht dort der Zersetzung in der höchsten Temperatur, welche die Lampe giebt. Es färbt das

Innere des Tiegels violett; die Stellen, auf denen eine sehrdünne Schicht liegt, erscheinen roth.

Das Silber bildet als Kathode das schwarze Oxyd, welches sich in niederer Temperatur im Salpeter erhält, in höherer aber reducirt wird.

Die seltneren edlen Metalle standen mir nicht zu Gebot; ohne Zweifel werden sie ebenfalls oxydirt werden. Die unedlen Metalle bilden die gewöhnlichen Oxyde. Nur des Eisens will ich Erwähnung thun, da man vielleicht eine andere Oxydationsstuse unter diesen Umständen erwarten Es entsteht das gelbe Eisenoxyd (Fe) in großer Menge. Unterwirft man das salpetersaure Natron der Zersetzung bei einer Temperatur, die möglichst niedrig ist, bei der also das Salz eben schmilzt, so erscheinen an der negativen Platte kleine gelbe Lichtfünkchen. Dieselben werden bedeutend größer und zahlreicher, wenn man den Streifen nur so weit eintaucht, dass er die Obersläche eben Es ist das Natrium, das sich einige Augenblicke metallisch erhalten kann und an der Luft verbrennt. Der eingetauchte Theil bedeckt sich in dieser Temperatur mit einer weißen Kruste von Natron.

Im salpetersauren Kali tritt das Kalium nicht unter diesen Umständen auf; dagegen erschienen im chlorsauren Kali am negativen Pole die Lichtpünktchen. Dasselbe zeigt sonst das ganz analoge Verhalten, taugt aber weniger dazu, jene Oxyde zu bekommen. Auch die Hydrate der Alkalien eignen sich nicht zu diesen Versuchen. An der Kathode findet in derselben eine fortdauernde Verbrennung des sich ausscheidenden Kaliums und Natriums statt. Die Platte wird nur an der Stelle oxydirt, welche die Obersläche des geschmolzenen Salzes berührt. Hier findet sich nämlich nach einiger Zeit ein tiefer Einschnitt, ja der ganze eingetauchte Theil löst sich hier ab, wenn man den Strom lange genug durchleitet. Durch die Hitze werden die gebildeten Oxyde des Goldes und Silbers sogleich reducirt; vom Platin findet man das gelbbraune Oxyd. In möglichst niedriger Temperatur bleibt das Kalium einige Augenblicke metallisch; es breitet sich wie Quecksilber über die Oberstäche des Salzes aus und verbrennt dann mit rother Flamme.

Am besten beobachtet man überhaupt die Oxydation, wenn man die negative Platte in der Flüssigkeit hebt und senkt, oder sie nur so weit eintaucht, dass sie dieselbe eben berührt. Zieht man den Streisen rasch aus der Flüssigkeit, so sindet man ihn mit einer schön gelbrothen Schicht bedeckt, die besonders deutlich beim Silber auftritt. Sie nimmt aber sogleich die beschriebenen Farben an, indem sie das Metall oxydirt. Es ist dies das Superoxyd des Alkalimetalles; seine Bildung bedingt eben die Oxydation der negativen Platte.

Die Zersetzung der Salze entspricht ganz der Theorie, welche Daniell gegeben. Durch den galvanischen Strom wird das salpetersaure Salz so zerlegt, dass die Säure und der Sauerstoff der Basis am positiven, das Metall am neyen Pole abgesondert wird. Erstere zerfällt dort in Swerstoff und salpetrige Säure. Das Alkalimetall kommt ebenfalls in der Regel nicht zum Vorschein; es oxydirt sich sogleich auf Kosten des unzersetzten Salpeters bis zum Superoxyd. Das Salz zeigt, nachdem es der Zersetzung einige Zeit unterworfen, stark alkalische Reaction; mit Säure übergossen, entwickelt es Stickoxydgas, enthält also freies In den Hydraten entsteht aus und salpetrigsaures Alkali. dem Metall im Innern der Flüssigkeit nur Kali oder Natron; an der Obersläche dagegen verbrennt dasselbe bis zum Superoxyd. Daher kann die Oxydation der Platte auch nur an dieser Stelle stattfinden.

Wenngleich die negative Platte sehr rasch aufgefressen wird, so ist es doch unmöglich eines der Oxyde der edlen Metalle, das gelbbraune des Platins ausgenommen, zur Analyse zu erhalten, da jene Veränderungen auf diesem Wege nicht zu vermeiden sind. Die blaue Platinverbindung erhält sich zuweilen beim raschen Herausziehen als dünne Schicht auf der Platte; gewöhnlich geht sie aber noch während des Erkaltens in das gelbbraune Oxyd über. Die Beständigkeit des violetten Goldoxyds an den Tiegelwänden ist interessant für die Bildung des Rubinglases.

Die Oxydation, welche Platin, Gold und Silber im geschmolzenen Kalihydrat stets erleiden, beruht bekanntlich ebenfalls auf der Bildung des Superoxyds. Am Multiplicator verhalten sich die drei Metalle so, dass Silber am negativsten ist; dann folgt Gold und endlich Platin. Erhält man daher Kalihydrat in einem Silbertiegel einige Minuten im Schmelzen, und tauche dann einen Goldstreisen hinein, so wird derselbe ganz hübsch versilbert.

### XV. Ein neues Gasometer; von Wallmark.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus der Oesversigt af Kongl. Vetensk. Acad. Förhandt., 1847, Jun. 9.)

Das vom Hrn. Verf. erfundene und der K. Academie vongezeigte Gasometer hat folgende Einrichtung.

A (Taf. V, Fig. 6, 7, 8) ist ein auf Stellschrauben ruhender Träger von Gusseisen. Derselbe besteht aus einem Dreifus mit den darin sitzenden Stellschrauben, serner einer aufrechten Säule und zu oberst einer runden dicken Scheibe (Bricke). Scheibe und Säule haben einen durchbohrten Schacht  $a_1$ , und die Scheibe besitzt nahe an ihrem Umfang eine tiese, nach unten etwas erweiterte Nuthe  $a_2$ (Fig. 8), worin der Glascylinder B eingekittet ist 1).

In den nach oben gekehrten Boden dieses Cylinders sind drei Löcher gebohrt. Im mittelsten und größten derselben sitzt eingekittet die Glasröhre  $C^2$ ), die an beiden

- 1) Der Kitt, dessen ich mich zu diesem Apparat bediente, besteht aus 8 Gewichtsthl. klaren Kolophoniums und 2 Th. weißen Wachses, die zusammengeschmolzen, und denen nun 4 Th. geschlämmten Eisenoxyds, und endlich, ohne weitere Erhitzung, 1 Th. venetianischen Terpenthins eingemengt wurden. Dieser Kitt ist zu dergleichen Behuse vortresslich, aber ein damit gekitteter Apparat darf nicht starker Sonnenhitze oder einer anderen entsprechenden Wärme ausgesetzt werden.
- In dem vorgezeigten Apparat hat diese Glasröhre 17<sup>mm</sup>,0 inneren und 19<sup>mm</sup>,0 äußeren Durchmesser.

Enden offen ist und mit dem unteren etwa 5- über der obersten Ebene des eisernen Fusses bleibt. Diese Röhre ist auf zwei gegenüberstehenden Seiten in Millimeter getheilt, und durch eingewogenes Quecksilber genau calibrirt. Das Resultat dieser Calibrirung ist in eine Tafel gebracht, welche die Höhe des Quecksilbers in der Röhre für jedes Kubikcentimeter angiebt. Die Enden der Röhre sind den gegenüberliegenden Gradstrichen genau parallel. In einem anderen Loche desselben Bodens befindet sich eingekittet ein rechtwinklich gebogenes Stahlrohr D (Fig. 6, 9, 10). Dieses trägt an seinem äußeren Ende einen Stahlhahn d, dessen Zapfen in der Axe von zwei unter sich winkelrechten und einander treffenden Löchern durchbohrt ist; ferner trägt es ein horizontales Rohr d, und ein verticales d2, wodurch man nach Belieben eine Gemeinschaft herstellen kann zwischen dem Inneren des Glascylinders und dem **Varical**en Rohr  $d_{\alpha}$ , sobald der Hahn die Stellung  $\alpha$  hat, oder zwischen diesem Rohr und dem horizontalen d., wenn man den Hahn in die Stellung  $\beta$  dreht. In jeder andern ist der Hahn geschlossen. Endlich ist in dem dritten und kleinsten Loche des Cylinders ein empfindliches und auf dem Glasstiel getheiltes Thermometer eingekittet ').

1) Theils um eine vollkommene Dichtheit zu erhalten, theils um bei Füllung des Apparats mit Quecksilber alle Lust durch den Hahn D auszutreiben, theils weil das Thermometer nicht die Schmelztemperatur des Kittes ertrug, geschahen diese Kittungen auf folgende VVeise: Nachdem die Röhre C mit umgebundenen Faden und Wachs an seine Stelle eingesetzt und am unteren Ende mit Kork befestigt worden, so dass es seine Lage nicht verändern konnte, wurden die anderen Löcher im Boden durch Holzstifte, welche noch ein Stück weiter als durch den Boden gingen, verschlossen. Der Cylinder wurde nun in geneigte Stellung gebracht, der Kitt eingethan und durch vorsichtige Erwärmung geschmolzen; vermöge der Neigung kam er nun in dickeren Lagen zu dem Thermometer. Während der Erstarrung des Kitts wurden die Holzstiste ausgezogen. In das eine Loch wurde nun mit Kitt der Hahn eingesetzt, und dessen Mündung bis weiteres mit einem dazu geformten Messingpfropfen mit langem Stiel verschlossen. Endlich ward auch das Thermometer eingesetzt, darauf wurden alle Undichtheiten durch einen an einem Ende erwärmten Metallstab fernerweitig verkittet, und das ganze Kittgewölbe in ebener Aufsteigung bis zur Hahnmündung gebildet.

Im oberen Theil der Säule des Eisenfußes befindet sich ein horizontales Loch mit Schraubenmutter, worin ein hohler Stahlzapfen G (Fig. 6, 7, 11) festgeschraubt ist. Derselbe hat querdurch ein Loch  $g_1$ , welches mittelst eines längs der Axe gehenden Kanals  $g_2$  mit dem Schachte communicirt; auch hat er eine ausgedrehte Rinne  $g_3$ , und auf ihm steckt ein Stahlstück, welches mit der Handhabe h, gedreht werden kann und bei jeder beliebigen Stellung eine Gemeinschaft der Röhre h, mit dem Schachte a, gestattet. In die Röhre h2 ist ein Glasrohr eingekittet, an das obere Ende dieses ein Stahlhahn K, und an letzteren wiederum ein kleiner Glastrichter L'). O ist ein zugleich mit dem Thermometer eingekitteter Eisendraht, welcher, indem er durch einen kleinen Knopf o gegen die innere Glaswand federt, Festigkeit bekommt, und bei etwas verschiedener Höhe in zwei dünne Spitzen o, und o2 ausläuft; a3 sind zwei Löcher zum Reinigen des Apparats, welche durch Schrauben **P** verschlossen werden, und  $a_{\perp}$  ist ein Loch zum Abzapfen, welches durch Schraube N verschlossen wird. Auf Tafel V haben die Figuren 6, 7, 8, 9, 12 ein Viertel der wahren Größe und Fig. 10, 11, 13 die volle Größe. Der vorgezeigte Apparat erfordert etwa 650 C.C. oder 21 schwed Pfund Quecksilber zum Füllen, und gestattet wenigstens 450 C.C. Gas zu messen.

Füllung des Apparats mit Quecksilber. Der Hahn d wird in die Stellung  $\alpha$  gebracht und auch K geöffnet. Darauf gießt man in den Trichter L Quecksilber  $^2$ ), welches demnach zuerst den Schacht  $a_1$  anfüllt. Wenn der Apparat zuvor leer ist, thut man wohl, etwas Quecksilber durch den Abzugskanal  $a_4$  abfließen zu lassen, um sicher zu seyn, daß keine Luft darin bleibe. Um zu verhindern, daß Luft

<sup>1)</sup> Die Idee des Gebrauchs einer winkelrecht gebogenen Röhre zum Herauslassen vom Wasser oder Quecksilber bei Gasversuchen gehört bekanntlich Mohr (Pogg. Ann., Bd. 59, S. 139).

<sup>2)</sup> Der Verf. bedient sich als Quecksilberbehälter eines Glascylinders mit einem Loch im Boden, worin ein Hahn mit Pfeise eingesetzt ist. Dieser Behälter steht auf einem Dreifus neben dem Apparat.

durch die Röhre J eindringe, neigt man diese, bis Quecksilber heraussliesst, verschliesst nun den Hahn K, stellt die Röhre dann senkrecht, und öffnet hierauf den Hahn K beim Eingießen nicht eher als bis sich Quecksilber im Trichter Bei fortgesetztem Zugießen steigt das Quecksilber in den Cylinder B und in die Röhre C, bis es durch den Hahn d und durch das Loch d2 auszusließen beginnt: dann schliesst man den Hahn d und schafft das in der kleinen Röhre d2 befindliche Quecksilber fort. Die Höhe des Quecksilbers in der Röhre C wird abgelesen, nachdem deren oberes ebengeschliffenes Ende mittelst der Stellschrauben des Apparats und mittelst einer auf dieses Ende gesetzten Dosenlibelle horizontal gestellt ist. Diese Einstellung ist bei allen Ablesungen am Rohre C nothwendig. Bei sehr genauen Bestimmungen wird die Temperatur des Quecksilbers aufgezeichnet.

Gas in den Apparat zu bringen und zu messen. schraubt die Stahlröhre E auf, wie Fig. 10 zeigt, und setzt sie in luftdichte Verbindung mit der Röhre, durch welche das Gas in das Gasometer gebracht werden soll; hierauf wird der Hahn d in die Stellung α zurückgedreht. gebogene Glasröhre M (Fig. 7) passt man mit einem ihrer Enden, um welches ein Faden gewickelt ist, in den Hals des Trichters L, bringt die Röhre I mit der Handhabe H in eine geneigte Lage und öffnet den Hahn K; dann rinnt Quecksilber aus und saugt Gas in den Apparat. Nach beendigter Einsaugung verschliesst man den Hahn K, nimmt die Röhre M fort, stellt I wieder vertical, und lässt nun Quecksilber ein- oder austreten, bis das Quecksilber in der Röhre C und in dem Cylinder B in gleicher Höhe steht, worauf man den Stand des Quecksilbers in der graduirten Röhre C, die Temperatur des Gases und den Barometerstand beobachtet. Durch Messung des ausgeflossenen Quecksilbervolums, wenn man davon dasjenige abzieht, welches sich, nach der zuvor erwähnten Calibrirungstabelle, in der Röhre über dem gegenwärtigen Niveau befand, erhält man das Volum des Gases, welches nun auf 0° und den mittleren Barometerstand reducirt werden kann. Auch kann man das Ouecksilber in der Röhre höher stehen lassen, und auf diese Weise so viele controlirende Versuche machen wie man will. Macht man wenigstens drei Beobachtungen bei verschiedenen Druckhöhen, so bekommt man sowohl den Barometerstand als das Volum des Gases bei dem mittleren Barometerstand, obwohl nicht so genau wie mit Hülfe eines guten Barometers. Durch Wiederfüllung des Apparats mit dem gemessenen Quecksilber, während das Gas herausgelassen wird, hat man die schärfste Controle für die Richtigkeit der Messung des Quecksilbers. Natürlicherweise kann das Volum auch bestimmt werden, wenn Luft oder ein anderes indifferentes Gas zuvor im Apparate war, aber obiges Verfahren muss befolgt werden, wenn man das Gas, wenigstens sehr nahe, ungemengt haben will. Wie das Gas ganz unvermengt erhalten werden könne, wird sich weiterhin zeigen.

Die Messung des Quecksilbers geschieht in einem Maafse, dessen Volum zu diesem Zweck durch Einwägung von Wasser oder Quecksilber bei einer gewissen Temperatur genau bestimmt worden ist. Hr. W. bedient sich dazu zweier Flaschen mit ab- und ebengeschliffenen Hälsen (von denen die eine 100ccm,96 und die andere 26ccm,71 fast), so wie einer Röhre, die 5ccm,0 fast (alles bei +15° C.) und durch eingewägtes Quecksilber in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt ist, so dass man 0,01 C.C. sicher abliest. Nachdem ein solches Maass mit Quecksilber gefüllt worden, wird es von Lustblasen befreit (mittelst eines Eisendrahts an dessen Ende ein kleines Stück Fell winkelrecht gegen den Eisendraht besestigt ist), dann wieder gehäuft angefüllt und mit einem darauf gelegten ebenen Glasstück abgestrichen.

Zur qualitativen oder quantitativen Untersuchung eines Gemenges von Gasen, von denen eins oder mehre sich absorbiren lassen, bringt man, nachdem das Volum des Gemenges wie oben bestimmt worden ist, einen gebogenen Eisendraht hinein (Fig. 12)<sup>1</sup>), an dessen kürzeren Schenkel

<sup>1)</sup> Bunsen und Playfair schreiben in ihrem "Bericht über die aus Eisen-

eine Art Korb von Stahlsedern besestigt ist, der einen kleinen Cylinder von dem absorbirenden Körper enthält '). Dieser Apparat wird in der Röhre C hinabgeschoben, bis er den Boden des Schachts erreicht, dann horizontal gesührt, damit der absorbirende Körper seitlich der Unterkante der Röhre komme, und nun herausgezogen, damit Letzterer in das Gas gelange. Während der Absorption wird Quecksilber nach Maasgabe des Bedarses abgelassen, und nach beendigter Absorption der absorbirende Körper herausgenommen. Das rückständige Volum wird auf schon genannte Weise bestimmt. Ist eine Detonation ersorderlich, so kann man sie allmälig an geringen Portionen in einem kleinen Eudiometer bewerkstelligen, in welches man das Gas aus dem Gasometer durch eine mit d2 communicirende Röhre leitet.

Als Beispiel der Anwendung des Apparats zu organischen Elementar-Analysen, bei denen zugleich Stickstoff und Kohle zu bestimmen sind, führt Hr. W. einen gemeinschaftlich von ihm und Hrn. L. Svanberg angestellten Versuch mit Schießbaumwolle an. Das Gasometer wurde bis 229<sup>mm</sup>,5 in der Röhre C. mit Quecksilber von 15°,6 gefüllt, der Hahn d in die Lage  $\beta$  gedreht und durch denselben geblasen, um ihn von darin gebliebenem Quecksilber zu be-

Hohösen entwickelten Gase" (Report of the British Assoc. for the advancem. of Scienc. f. 1845) vor, den den Körper haltenden Eisendraht zu amalgamiren, und das außerhalb des Gases besindliche Ende des Drahts in Quecksilber zu halten, um Adhäsion der Lust und Endosmose zu vermeiden. Dies habe ich hier nicht beobachtet, weil der in dem Apparat angewandte Eisendraht winkelrecht gegen seine Länge grob angeseilt war, wodurch die seinen Kanäle, welche sich längs einem Drahte im Zieheisen bilden, sortgeschafft wurden; auch habe ich keinen Gastransport längs diesem Drahte bemerkt.

1) In einer zu diesem Zweck aus zwei Stücken gebildeten und inwendig verzinnten Form von Messing wurde Kalihydrat, so wie auch Chlorcalcium, die bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen worden, ausgegossen. In dieser Form kann auch das von Bunsen für (l. c.) als Aufsaugungsmittel für Schwefelsäure vorgeschriebene Kohlengemenge, das auch zur Absorption von Kohlenwasserstoff dienlich ist, zusammengepackt werden.

freien; dann wurde er geschlossen und die Röhre E auf-In die Verbrennungsröhre wurden 05m,5208 geschraubt. Schießbaumwolle mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer eingebracht, dann die Röhre fast luftleer gepumpt und zugeschmolzen. Die Verbrennungsröhre wurde an den äußersten Spitzen der ausgezogenen Enden mit einer Feile geritzt. darauf mittelst Kautschuckröhren in Verbindung gesetzt: an einem Ende mit dem Apparat bei E und an dem andern mit einem Chlorcalciumrohr (doch mit einem eingeschalteten Hahn), welches an seinem anderen Ende mit einem Kohlensäuregas-Apparat in Verbindung stand, aus welchem die Luft ausgepumpt worden war. Nachdem die Spitzen der Verbrennungsröhre innerhalb der Kautschuckröhren abgebrochen worden, wurde Kohlensäuregas in die Verbrennungsröhre geleitet, und darauf der Hahn d wieder in die Lage  $\beta$  gedreht, so dass das Kohlensäuregas durch die Röhre d, ausströmen musste; letztere war mit einem in Wasser geleiteten Glasrohre verbunden, wodurch man die Schnelligkeit der Kohlensäureentwicklung beobachten und darnach mittelst eines Hahns am Kohlensäuregas-Apparat reguliren Nachdem man glaubte, das Kohlensäuregas sey hinreichend lange durchgestrichen, sperrte man die Gemeinschaft mit dem Chlorcalciumrohr ab und drehte den Hahn d in die Lage a. Nun bewerkstelligte man die Verbrennung und zapfte das Quecksilber ab, in dem Maasse als es durch das entwickelte Gemenge von Kohlensäure und Stickgas ersetzt wurde. Nach dem Schluss der Verbrennung, welcher sich dadurch sehr scharf zu erkennen gab, dass das Ouecksilber in der Röhre C unbeweglich stand, wurde der Hahn d verschlossen und das Quecksilber in der Röhre auf gleiche Höhe mit dem im Glascylinder gebracht; diess geschah bei 59mm,5 als die Temperatur des Gases +21°,8 C. und der Barometerstand 769mm,02 bei 0° war. Mittelst des Apparats Fig. 12 wurde mit Wasser angeseuchtetes Fließpapier eingeführt, um das Gasgemenge mit Feuchtigkeit zu sättigen, falls das bei der Verbrennung entwickelte Wasser dazu nicht hinreichend gewesen seyn sollte; das Quecksilber blieb aber unverrückt. Es waren nun 383ccm,93 Quecksilber aus dem Gasometer genommen.

Als der Apparat voll Quecksilber war, stand dieses in der Röhre C bei  $229^{\text{mm}}$ ,5 und sie enthielt  $48^{\text{ccm}}$ ,23; nach der Verbrennung stand es bei  $59^{\text{mm}}$ ,5 und sie enthielt  $12^{\text{ccm}}$ ,12. Wird der Unterschied 36,11 von den obigen 383,93 abgezogen, bleiben  $347^{\text{ccm}}$ ,82 übrig, als Volum des mit Feuchtigkeit gesättigten Gasgemenges bei  $+21^{\circ}$ ,8 und  $769^{\text{mm}}$ ,02 Barometerstand. Wenn von diesem Barometerstand die Spannkraft des Wasserdampfs für letztere Temperatur oder  $19^{\text{mm}}$ ,45 abgezogen wird, bleiben  $749^{\text{mm}}$ ,57 für die Spannkraft des trocknen Gasgemenges, dessen Volum bei  $0^{\circ}$  und  $760^{\text{mm}}$ ,0 wird  $=347,82\,\frac{749,57}{760}\,(1-0,00370\times21,8)^{-1}$ )

=315<sup>eem</sup>,38. Diess ist nun das bei der Verbrennung der Schiessbaumwolle gebildete Volum von Kohlensäure- und Stickgas plus demjenigen Theil des vor der Verbrennung die Zwischenräume der Verbrennungsröhre füllenden Kohlensäuregases, welchen die Hitze in das Gasometer trieb,

minus der kleinen noch in derselben Röhre zurückgeblie-

benen Menge Stickgas.

Um die letzte Portion Stickgas in das Gasometer zu treiben, ließ man etwa 65<sup>ccm</sup>,0 Kohlensäuregas aus dem Kohlensäure-Apparat durch die Verbrennungsröhre streichen und nebst dem letztgenannten Stickgas in das Gasometer treten; dann schloß man den Hahn d und trennte das Verbrennungsrohr vom Gasometer ab. Nun wurde mittelst des Apparats Fig. 12 eine Stange Kalihydrat in das Gas gebracht, mußte aber ab und zu herausgezogen, vom kohlensauren Kali gereinigt und zur Beschleunigung der Absorption befeuchtet werden. In dem Maaße als die Absorption vorschritt, wurde Quecksilber nachgegossen. Nach beendigter Absorption und nachdem endlich noch zur vollen Trocknung des Gases ein Stück trocknes Kalihydrat in dasselbe gesteckt worden, wurde der Quecksilberstand

<sup>1)</sup> Die Ausdehnung des Kohlensäuregases für jeden Grad ist bekanntlich nach Regnault 0,003715, die der Luft 0,003663.

in der Röhre und dem Cylinder auf 159mm,7 gebracht. Die Temperatur des Gases war jetzt + 15°,7 und der Barometerstand  $=762^{mm}.83$  bei 0°.

Nun gab man dem Hahn d die Stellung  $\alpha$  und füllte den Apparat mit 75ccm,86 Quecksilber; es stand in der Röhre bei 229<sup>mm</sup>,8. Das innere Volum der Röhre bei 229<sup>mm</sup>,8 ist 48° 29, und bei 159mm,7 ist es 33° 21,40. Zieht man den Unterschied 14<sup>ccm</sup>,89 von obigen 75<sup>ccm</sup>,86 ab, so erhält man das Volum des Stickgases = 60ccm,97 oder reducirt auf 0° und

760<sup>mm</sup> = 60,97 
$$\frac{762,83}{760}$$
 (1 - 0,00366×15,7) = 57<sup>ccm</sup>,68 1).

Der leere Raum der Verbrennungsröhre vor Anfang der Verbrennung war mit Kohlensäuregas gefüllt, die ungefähr auf 15<sup>ccm</sup> zu schätzen ist. Nach der Verbrennung, wenn man die Temperatur zu 500° annimmt, enthielt derselbe

Zwischenraum nur  $\frac{15}{1+0.0037\times500} = 5^{\text{ecm}}$ ,3 Kohlensäuregas bei 0°; der Unterschied 9ccm,7 bestand aus Kohlen-

säure und Stickgas, wovon  $\frac{315,38-57,68}{315,38}$  oder  $7^{ccm},9$  Koh-

lensäure war, die aus dem Kohlensäure-Apparat gekommen. Das Volum der bei Verbrennung der Schießbaumwolle entwickelten Kohlensäure ist folglich nur 257,7-7,9=249<sup>ccm</sup>,8<sup>2</sup>).

Wäre die Verbrennungsröhre vor der Operation gewägt worden, erst mit Luft und dann luftleer, oder auch erst luftleer und dann mit Kohlensäuregas gefüllt, und wäre in Liebig's Ofen die gewöhnliche Temperatur mit einer ähnlichen Röhre, als Pyrometer angewandt, ein für alle Mal ungefähr ermittelt worden, so würde die Unsicherheit, die jetzt noch in der Bestimmung der Kohlensäure liegt, auf diese Weise wahrscheinlich auf eine sehr unbedeutende Menge reducirt worden seyn; allein es wurde hieran erst nach vollzogener Operation gedacht, da keine Zeit zur Wie-

<sup>1) 57</sup>ccm,68 zu 1,2618 = 72ms,78, was auf 520ms,8 macht 13,98 Proc. Stickgas.

<sup>2) 249</sup>ccm,8 Kohlensäuregas zu 1ms,9750 wiegen 493ms,4, wovon die Kohle beträgt 0,27304 oder 134=6,7, was auf 520=5,8 macht 25,87 Proc. Kohle.

derholung des Versuches übrig war. Der Stickstoff ist dagegen unabhängig von dem Volum der Verbrennungsröhre, angenommen das Kohlensäuregas habe die Verbrennungsröhre vollständig ausgewaschen.

Außer seiner Eigenschaft als eigentliches Gasometer kann der Apparat auch benutzt werden als Messer der Spannkraft des Wasserdamps, als Hygrometer, Barometer etc.

Es ist jedoch eine größere Menge Versuche erforderlich, ehe man die Tauglichkeit des Apparats zu diesem physikalischen Behuse beurtheilen kann. Der Vers. hatte einige Versuche zu diesem Zweck begonnen: da er sie aber durch eine längere Reise unterbrechen musste, so beschränkt er sich darauf die Art anzudeuten, wie das Gasometer zu solchen Anwendungen benutzt werden kann, hoffend, die Resultate seiner Untersuchungen künftig der Academie vorlegen zu können.

Zur Messung der Spannkraft von Dämpsen bei gewöhnlicher Temperatur der Luft wird trockne Luft in das Gasometer eingeschlossen, und das Quecksilber im Cylinder und in der Röhre C auf gleiche Höhe gebracht. Dann läst man ein gebogenes Glasrohr mit capillarer Spitze, welches die auf ihren Dampf zu untersuchende Flüssigkeit enthält, in die Röhre hinab, so dass die capillare Spitze seitwärts unter den Rand der Röhre zu stehen kommt, und schafft nun, entweder durch vorsichtiges Hineinblasen oder mittelst eines kleinen Druckkolbens im langen Schenkel der Röhre, die Flüssigkeit auf die Oberstäche des Quecksilbers im Cylinder, wo sie nun verdunstet, und ihr Dampf das Quecksilber in der Röhre C ein Stück hinausdrückt, welches die Spannkraft des Dampses für die vom Thermometer angezeigte Temperatur angiebt.

Eben so dient der Apparat als Hygrometer, und zwar auf zwei einander controlirende Weisen. 1) Wenn man in die in das Gasometer eingesogene und daselbst abgesperrte Luft von der Spannung der Atmosphäre eine Stange geschmolzenen Chlorcalciums bringt, nach vollendeter Austrocknung derselben das Chlorcalcium herausnimmt, und

Quecksilber einfüllt, bis die Oberstächen desselben wieder im Niveau stehen, so erhält man durch Rechnung die Spannkraft des Wasserdampss. 2) Wenn man auf obgenannte Weise der abgesperrten Lust Wasser hinzugesügt, gelangt sie bald zum Maximo der Feuchtigkeit, woraus die gesuchte sich berechnen lässt, wenn die Temperatur bekannt ist. Bekanntlich ist Majocchi's Hygrometer 1) auf dieses Princip gegründet, obwohl es zu diesem Behuse vielleicht nicht so scharf ist als der in Rede stehende Apparat.

In der Eigenschaft als Barometer stellt dieser Apparat mit den eingesetzten Spitzen  $c_1$  und  $c_2$  ungefähr dasselbe Instrument dar, wie August's und Kopp's Differentialbarometer <sup>2</sup>). Obwohl nicht so tragbar, ist er doch vielleicht vollständiger als jenes, theils dadurch, weil das Thermometer immer bei Compression der eintretenden Luft die Temperaturerhöhung angiebt, theils weil die Steigröhre C fast ohne Capillarität ist, theils auch endlich dadurch, dass der Coëfficient für die abgelesenen Differential-Barometerhöhen für jede Spitze hier ohne Vergleich mit einem Barometer, nur durch Messung der Volume, bestimmt werden kann.

# XVI. Callan's Volta'sche Batterie.

Im diessjährigen Augusthest des Philosoph. Magaz. (Ser. III, Vol. XXXI, p. 81) hat Hr. N. J. Callan, Prof. der Physik am K. Collegium zu Maynooth in Irland, eine neue Volta'sche Combination beschrieben, die, namentlich zu technischem Behuse, alle Beachtung verdient, da sie äuserst kräftig ist und dabei sehr billig zu stehen kommt. Im Ganzen ist sie der bekannten Grove'schen nachgebildet, nur besteht das negative Metall, statt Platin, aus platinirtem Blei, und die dasselbe ausnehmende Flüssigkeit, welche natürlich

Poggend. Annal., Bd. 54, S. 148. — (Auch Regnault, Annal., Bd. 70, S. 530.)

<sup>2)</sup> Annalen, Bd. 40, S. 62 und Bd. 56, S. 513.

von der das amalgamirte Zink umgebenden Schwefelsäure durch einen porösen Thoncylinder getrennt wird, ist nicht reine Salpetersäure, sondern eine mit Schwefelsäure versetzte, am besten (wie Hr. C. sagt) ein Gemisch von 4 Gewichtsthl. concentrirter Schwefelsäure, 2 Th. Salpetersäure und 2 Th. gesättigter Salpeterlösung. Hr. C. hat diese Combination in ihren Wirkungen mit der Grove'schen verglichen, und findet, dass sie dieser völlig gleich kommt, ja

sie sogar noch etwas übertrifft.

Ich kann im Ganzen die Angabe des Hrn. C. nur be-Bei mehren Versuchen, bei denen ich platinirtes Blei, blankes und platinirtes Platin successive in ein Gemisch von 2 Gwthl. concentr. Schwefelsäure und 2 Th. Salpetersäure von 1,34 Dichte, in eins von 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, 2 Th. der genannten Salpetersäure und 2 Th. gesättigter Salpeterlösung, und in eins von 8 Th. concentrirter Schwefelsäure, 4 Th. jener Salpetersäure und 3 Th. Wasser stellte, erhielt ich, geringe Abweichungen überschend, mit dem Blei dieselbe elektromotorische Kraft wie mit dem blanken und platinirten Platin, und dieselbe oder eher eine etwas höhere als mit Platin in reiner Salpetersäure von 1,34 Dichte. Auch zeigte der Strom, wenigstens während der Dauer mehrer Stunden, dieselbe Constanz wie der mit Platin. Dagegen habe ich von der Salpeterlösung keinen Vortheil gesehen (wie auch theoretisch zu erwarten stand), und ich vermuthe, dass sie bei Hrn. C. nur als Verdünnungsmittel der Salpetersäure (deren Dichte er nicht angiebt) gewirkt habe, denn das erste der genannten drei Gemische giebt zwar eine hohe elektromotorische Kraft, aber wegen geringerer Leitungsfähigkeit nur einen relativ schwachen Strom, der, indem es Wasser aus der den Thontiegel umgebenden verdünnten Schwefelsäure aufnimmt, allmälig und stundenlang zunimmt, bis er endlich dem gleich wird, welchen das letzte jener drei Gemische liefert. Der Zusatz der concentrirten Schwefelsäure hat, außer dem Vortheil, das Blei gegen den Angriff der Salpetersäure zu schützen (welches der Platinüberzug als lockeres Pulver nicht vermag), noch den recht schätzbaren, dass er die Anwendung einer verdünnteren, sonst nicht mehr brauchbaren Salpetersäure gestattet.

# I. Ueber die Auflösung der Gleichungen, auf welche man bei der Untersuchung der linearen Vertheilung galvanischer Ströme geführt wird; con G. Kirchhoff.

BAND LXXII.

Ist ein System von *n* Drähten: 1, 2...*n* gegeben, welche auf eine beliebige Weise unter einander verbunden sind, und hat in einem jeden derselben eine beliebige elektromotorische Kraft ihren Sitz, so findet man zur Bestimmung der Intensitäten der Ströme, von welchen die Drähte durchflossen werden,  $I_1, I_2...I_n$ , die nöthige Anzahl linearer Gleichungen durch Benutzung der beiden folgenden Sätze '):

I. Wenn die Drähte  $k_1, k_2, \ldots$  eine geschlossene Figur bilden, und  $w_k$  bezeichnet den Widerstand des Drahtes k,  $E_k$  die elektromotorische Kraft, die in demselben ihren Sitz hat, nach derselben Richtung positiv gerechnet als  $I_k$ , so ist, falls  $I_{k1}$ ,  $I_{k2}$ , ... alle nach einer Richtung als positiv gerechnet werden:

$$w_{k_1} I_{k_1} + w_{k_2} I_{k_2} + \ldots = E_{k_1} + E_{k_2} + \ldots$$

II. Wenn die Drähte  $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$  in einem Punkte zusammenstoßen, und  $I_{\lambda 1}, I_{\lambda 2}, \ldots$  alle nach diesem Punkte zu als positiv gerechnet werden, so ist:

$$I_{\lambda 1}+I_{\lambda 2}+\ldots=0.$$

Ich will jetzt beweisen, dass die Auslösungen der Gleichungen, welche man durch Anwendung dieser Sätze für  $I_1, I_2 \dots I_n$  erhält, vorausgesetzt, dass das gegebene System von Drähten nicht in mehrere völlig von einander getrennte zerfällt, sich folgendermassen allgemein angeben lassen:

Es sey m die Anzahl der vorhandenen Kreuzungspunkte, d. h. der Punkte, in denen zwei oder mehrere Drähte zusammenstoßen, und es sey  $\mu = n - m + 1$ , dann ist

der gemeinschaftliche Nenner aller Größen I die Summe derjenigen Combinationen von  $w_1, w_2, \ldots w_n$  zu je  $\mu$  Elementen,  $w_{k_1}.w_{k_2}...w_{k_{\mu}}$ , welche die Eigenschaft haben, daß nach Fortnahme der Drähte  $k_1, k_2, \ldots k_{\mu}$  keine geschlossene Figur übrig bleibt,

und es ist der Zähler von  $I_{\lambda}$  die Summe derjenigen Combinationen von  $w_1$ ,  $w_2 \dots w_n$  zu je  $\mu-1$  Elementen,  $w_{k1}.w_{k2}....w_{k\mu-1}$ , welche die Eigenschaft haben, daßs nach Fortnahme von  $k_1$ ,  $k_2$ , ...  $k_{\mu-1}$ , eine geschlossene Figur übrig bleibt, und daß in dieser  $\lambda$  vorkommt; eine jede Combination multiplicirt mit der Summe der elektromotorischen Kräfte, welche sich auf der zugehörigen geschlossenen Figur befinden. Die elektromotorischen Kräfte sind hierbei in der Richtung als positiv zu rechnen, in der  $I_{\lambda}$  als positiv gerechnet ist.

Der leichteren Uebersicht wegen will ich den Beweis, den ich von diesem Satze gebe, in einzelne Abschnitte theilen.

Es sey  $\mu$  die Zahl, welche angiebt, wie viele Drähte man bei einem beliebigen Systeme wenigstens entfernen muß, damit alle geschlossenen Figuren zerstört werden; dann ist  $\mu$  auch die Anzahl der von einander unabhängigen Gleichungen, welche man durch Anwendung des Satzes I herleiten kann.

Es lassen sich nämlich  $\mu$  Gleichungen, die von einander unabhängig sind, und aus denen eine jede, die aus dem Satze I folgt, abgeleitet werden kann, auf die folgende Weise aufstellen:

Es seyen  $1, 2, \ldots \mu-1$ ,  $\mu$  solche  $\mu$  Drähte, nach deren Fortnahme keine geschlossene Figur übrig bleibt; nach Fortnahme von  $\mu-1$  derselben bleibt dann eine geschlossene Figur; auf die geschlossenen Figuren, welche der Reihe nach übrig bleiben, wenn man

$$2, 3, \ldots, \mu$$
 $1, 3, \ldots, \mu$ 
 $\ldots, 1, 2, 3, \mu$ 

entfernt, wende man den Satz I an.

Von den auf diese Weise gebildeten µ Gleichungen kann keine eine Folge der übrigen seyn, weil eine jede eine Unbekannte enthält, welche in allen übrigen nicht vorkommt; die erste allein enthält  $I_1$ , die zweite  $I_2$  u. s. f. Aus diesen Gleichungen lässt sich aber auch eine jede andere bilden, die mit Hülfe des Satzes I abgeleitet werden kann; denn eine Gleichung, die aus einer geschlossenen Figur folgt, welche sich aus mehreren zusammensetzen läst. muss aus den Gleichungen, die aus diesen folgen (durch Addition oder Subtraction), gebildet werden können; und, wie wir zeigen wollen, kann eine jede geschlossene Figur aus jenen  $\mu$  Figuren zusammengesetzt werden. Die sämmtlichen geschlossenen Figuren nämlich des gegebenen Systems, welches wir durch S bezeichnen wollen, lassen sich eintheilen, in solche, in denen der Draht  $\mu$  vorkommt, und in solche, die in dem Systeme S' enthalten sind, welches aus S entsteht, wenn der Draht µ entfernt wird. Nehmen wir an, dass alle Figuren, welche der zweiten Klasse angehören, sich aus den  $\mu-1$  ersten jener  $\mu$  Figuren zusammensetzen lassen, so sehen wir ein, dass eine jede Figur des Systems S sich aus diesen  $\mu$  zusammensetzen lassen muss; denn eine beliebige Figur, in der der Draht u vorkommt, lässt sich zusammensetzen aus einer bestimmten, in der  $\mu$  vorkommt, und aus solchen, in denen  $\mu$  nicht vor-Die über das System S' gemachte Annahme lässt sich aber wieder auf eine ähnliche in Bezug auf S" zurückführen, wenn S" das System ist, welches aus S durch Entfernung von  $\mu$  und  $\mu-1$  entsteht; nämlich auf die Annahme, dass alle in S" vorkommenden geschlossenen Figuren sich aus den  $\mu-2$  ersten jener  $\mu$  zusammensetzen las-Durch Fortsetzung dieser Schlussweise kommen wir endlich auf das System  $S^{(\mu-1)}$ ; da dieses nur eine geschlossene Figur enthält, so ist die Richtigkeit der Annahme, welche wir in Bezug auf dieses machen müssen, um die Wahrheit unserer Behauptung einzusehen, von selbst klar.

z.

nöthige Anzahl von Gleichungen liefern müssen, so werden diese, nach dem, was wir eben bewiesen haben, die folgenden seyn:

$$\alpha_{1}^{1} w_{1} I_{1} + \alpha_{2}^{1} w_{2} I_{2} + \dots + \alpha_{s}^{1} w_{s} I_{s} = \alpha_{1}^{1} E_{1} + \alpha_{2}^{1} E_{2} + \dots + \alpha_{s}^{1} E_{s} \alpha_{1}^{2} w_{1} I_{1} + \alpha_{2}^{2} w_{2} I_{2} + \dots + \alpha_{s}^{2} w_{s} I_{s} = \alpha_{1}^{2} E_{1} + \alpha_{2}^{2} E_{2} + \dots + \alpha_{s}^{2} E_{s}$$

$$\alpha_1^{\mu} w_1 I_1 + \alpha_2^{\mu} w_2 I_2 + \dots + \alpha_s^{\mu} w_s I_s = \alpha_1^{\mu} E_1 + \alpha_2^{\mu} E_2 + \dots + \alpha_s^{\mu} E_s$$

$$\alpha_1^{\mu+1} I_1 + \alpha_2^{\mu+1} I_2 + \dots + \alpha_s^{\mu+1} I_s = 0$$

$$\alpha_1^{\mu+2} I_1 + \alpha_2^{\mu+2} I_2 + \dots + \alpha_s^{\mu+2} I_s = 0$$

$$\alpha_1^n I_1 + \alpha_2^n I_2 + ... + \alpha_n^n I_n = 0$$

wo die Größen  $\alpha$  theils +1, theils -1, theils 0 sind, und wo  $\mu$  dieselbe Bedeutung als vorher hat.

Es geht hieraus hervor, dass der gemeinschaftliche Nenner der Größen I, d. h. die Determinante dieser Gleichungen, eine homogene Function des  $\mu$ ten Grades von  $w_1, w_2, \ldots w_n$  ist, welche ein jedes einzelne w nur linear und außer den w's nur Zahlen enthält. Dieses Resultat können wir auch auf die folgende Weise aussprechen: der gemeinschaftliche Nenner der I's ist die Summe der Combinationen von  $w_1, w_2 \ldots w_n$  zu je  $\mu$  Elementen, eine jede Combination mit einem Zahlencoëfficienten multiplicirt. Eben so sieht man ein, dass der Zähler eines jeden I die Summe der Combinationen von  $w_1, w_2, \ldots w_n$  zu je  $\mu - 1$  ist, eine jede Combination mit einer linearen homogenen Function der Größen  $E_1, E_2, \ldots E_n$  multiplicirt, deren Coëfficienten Zahlen sind.

3.

Zur Bestimmung der Zahlencoëfficienten des Nenners und der Zähler der Größen I führt die Bemerkung, dass

es einerlei ist, ob wir den Widerstand  $w_x = \infty$  machen, oder ob wir den Draht  $\varkappa$  durchschneiden oder entfernen; dass also die Ausdrücke der I's durch die Substitution  $w_x = \infty$  in die Auflösungen derjenigen Gleichungen übergehen müssen, die wir durch Anwendung der Sätze I und II auf das System von Drähten erhalten, welches aus dem gegebenen entsteht, wenn wir den Draht  $\varkappa$  entfernen.  $I_x$  selbst muß für  $w_x = \infty$  verschwinden.

Wir wollen die Zähler und Nenner der I's durch  $w_1.w_2...w_{\mu-1}$  dividiren, und dann  $w_1=\infty, w_2=\infty...w_{\mu-1}=\infty$  setzen; dadurch gehe  $I_{\lambda}$  in  $(I_{\lambda})$  über; bezeichnen wir dann die Function der E's, welche im Zähler von  $I_{\lambda}$  mit

$$w_{x1}.w_{x2}...w_{x\mu-1}$$

multiplicirt ist, durch  $A_{x_1, x_2, \dots x_{\mu-1}}^{\lambda}$  und den Coëfficienten von  $w_{x_1}.w_{x_2}...w_{x_{\mu}}$  im Nenner durch  $a_{x_1, x_2, \dots x_{\mu}}$ , so haben wir:

$$(I_{\lambda}) = \frac{A_{1, 2, \dots \mu-1}^{\lambda}}{a_{1, 2, \dots \mu-1, \mu} \cdot w_{\mu} + a_{1, 2, \dots \mu-1, \mu+1} \cdot w_{\mu+1} + \dots + a_{1, 2, \dots \mu-1, \pi} \cdot w_{\pi}}$$
Der vorangeschickten Bemerkung zufolge ist, wenn  $\lambda$  unter  $1, 2 \dots \mu-1$  vorkommt:

$$(I_{\lambda})=0$$
,

und, wenn  $\lambda$  nicht unter 1,  $2 \cdot \mu - 1$  vorkommt:

$$(I_{\lambda}) = I'_{\lambda},$$

wo  $I'_{\lambda}$  die Intensität des Stromes bezeichnet, von dem der Draht  $\lambda$  durchflossen wird, wenn die Drähte  $1, 2 \dots \mu - 1$  entfernt sind.

Wir denken uns die Gleichungen aufgestellt, die sich durch Anwendung der Sätze I und II auf das übriggebliebene Drahtsystem zur Bestimmung von  $I'_{\mu}$ ,  $I'_{\mu+1}$ , ...  $I'_{\pi}$  ergeben. Der Satz I liefere hier  $\mu'$  von einander unabhängige Gleichungen; dann ist der gemeinschaftliche Nenner der Größen I' eine Function des  $\mu'$ ten Grades von  $w_{\mu}$ ,  $w_{\mu+1}$ , ...  $w_{\pi}$ , und die Zähler derselben sind Functionen des  $\mu'-1$  ten Grades in Bezug auf dieselben Argumente. Wegen der Definition von  $\mu$  ist  $\mu'$  entweder =1 oder >1. Ist  $\mu'>1$ , so müssen, damit die Gleichung

 $(I_{\lambda}) = I'_{\lambda}$  bestehen kann, entweder Zähler und Nenner von  $I'_{\lambda}$  einen gemeinschaftlichen Factor des  $\mu'-1$ ten Grades in Bezug auf  $w_{\mu}, w_{\mu+1}...$  haben, oder es muß  $(I_{\lambda}) = 0$  und  $I'_{\lambda} = 0$  seyn, oder endlich, es muß  $(I_{\lambda})$  die Form  $\frac{0}{0}$  annehmen. Stellt sich eine der Größen (I) unter der Form  $\frac{0}{0}$  dar, so müssen alle unter derselben erscheinen, da sie einen gemeinschaftlichen Nenner haben, und keine  $\infty$  werden darf. Soll dieser Fall nicht eintreten, so müssen bei einem jeden I' Nenner und Zähler einen gemeinschaftlichen Factor des  $\mu'-1$ ten Grades haben; und zwar müssen diese Factoren bei allen Größen I' dieselben seyn. Dieses ist aber unmöglich, wie man auf die folgende Weise zeigen kann.

Wir nehmen an, es gäbe einen Factor der bezeichneten Art, welcher die Größe  $w_{\infty}$  enthalte;  $\varkappa$  muß dann ein Draht seyn, welcher in einer geschlossenen Figur liegt, weil im anderen Falle  $w_{\infty}$  in den Gleichungen für  $I_{\mu}$ ,  $I_{\mu\pi}$ , ... gar nicht vorkommen könnte. Da die Zähler und der Nenner der Größen I' linear in Bezug auf ein jedes w sind, so erhalten wir für diese durch Forthebung jenes Factors Ausdrücke, welche frei von  $w_{\infty}$  sind. Substituiren wir dieselben in eine der Gleichungen, welche  $w_{\infty}I'_{\infty}$  enthält, so wird diese eine identische; durch partielle Differentiation derselben nach  $w_{\infty}$  erhalten wir:

$$I_{\varkappa} = 0.$$

Diese Gleichung kann aber unmöglich immer gelten; sollte dieses der Fall seyn, so müßte sie auch richtig bleiben, wenn man beliebig viele der Größen w  $\infty$  setzt, d. h. wenn man beliebig viele der Drähte entfernt; entfernt man aber so viele Drähte, daß nur eine geschlossene Figur übrig bleibt, in welcher  $\varkappa$  liegt, so kann unmöglich  $I'_{\infty}$  für beliebige Werthe der Größe E verschwinden.

Wir sehen hiernach ein, dass, wenn  $\mu' > 1$  ist, sich  $(I_{\mu}), (I_{\mu+1})...(I_n)$  unter der Form  $\frac{0}{0}$  darstellen müssen;

oder, da wir  $(I_1)=0$ ,  $(I_2)=0$ ... $(I_{\mu-1})=0$  gefunden haben, dass, wenn nach Fortnahme der Drähte 1, 2,.. $\mu-1$  mehr als eine geschlossene Figur bleibt, das Product

$$w_1.w_2\ldots w_{\kappa-1}$$

weder in einem Zähler noch in dem Nenner der Größen  $I_1, I_2, \dots I_s$  vorkommen kann.

4

Jetzt wollen wir die Factoren zu bestimmen suchen, mit denen das Product  $w_1.w_2...w_{\mu-1}$  in den Zählern und in dem Nenner der I's multiplicirt vorkommt, wenn die Bedingung erfüllt wird, dass nach Fortnahme von  $1, 2...\mu-1$  nur eine geschlossene Figur übrig bleibt.

Es enthalte die übrigbleibende Figur die Drähte:  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , ...  $\lambda_{\nu}$ ; dann ist, falls  $\lambda$  nicht unter diesen vorkommt:

$$I'_{\lambda} = 0$$
,

und falls à unter denselben vorkommt:

$$I'_{\lambda} = \frac{E_{\lambda 1} + E_{\lambda 2} + \ldots + E_{\lambda \nu}}{w_{\lambda 1} + w_{\lambda 2} + \ldots + w_{\lambda \nu}},$$

wobei  $E_{\lambda 1}$ ,  $E_{\lambda 1}$ ... nach der Richtung als positiv gerechnet sind, nach welcher  $I_{\lambda}$  als positiv gerechnet ist.

Der Nenner dieses Werthes kann sich von dem Nenner der Größe  $(I_{\lambda})$ , d. h. von dem Ausdrucke:  $a_1, 2, \dots \mu - 1, \mu w_{\mu} + a_1, 2, \dots \mu - 1, \mu + 1 w_{\mu+1} + \dots + a_1, 2, \dots \mu - 1, \pi w_{\pi}$  nur durch einen Zahlenfactor unterscheiden; daher müssen von den Größen  $a_1, 2\dots \mu - 1, \mu, a_1, 2\dots \mu - 1\dots \mu + 1\dots$  alle verschwinden außer:

 $a_1, 2, \ldots \mu - 1, \lambda 1$   $a_1, 2, \ldots \mu - 1, \lambda 2 \ldots a_1, 2 \ldots \mu - 1, \lambda \nu$  und diese müssen einander gleich seyn. Wir schließen daraus, daß der Coëfficient der Combination  $w_{n1}, w_{n2}, \ldots w_{n\mu}$  im Nenner der Größen I nur dann von 0 verschieden seyn kann, wenn durch Fortnahme der Drähte  $x_1, x_2 \ldots x_{\mu}$  alle geschlossenen Figuren zerstört werden; und, daß alle Combinationen, welche diese Bedingung erfüllen, und welche  $\mu - 1$  gemeinschaftliche Factoren w enthalten, denselben Coëfficienten haben müssen.

Mit Hülfe hiervon lässt sich beweisen, dass irgend zwei Combinationen

 $w_{n1}.w_{n2}...w_{k\mu}$  and  $w_{n'1}.w_{n'2}...w_{n'\mu}$ 

im Nenner der  $\Gamma$ s denselben Coëfficienten haben müssen, wenn durch Entfernung sowohl der Drähte  $\varkappa_1, \, \varkappa_2 \dots \varkappa_{\mu}$  als der Drähte  $\varkappa_1, \, \varkappa_2, \, \dots \varkappa_{\mu}$  alle geschlossenen Figuren zerstört werden.

Um diesen Beweis führen zu können, schicken wir die folgenden Bemerkungen voraus:

Durch Fortnahme der Drähte  $\varkappa_1$ ,  $\varkappa_2$ ,  $\ldots \varkappa_{\mu}$  mögen alle geschlossenen Figuren zerstört werden; dann muß ein jeder dieser Drähte wenigstens in einer geschlossenen Figur vorkommen.

In einer jeden geschlossenen Figur muß aber auch wenigstens einer jener Drähte vorkommen; wissen wir also von dem Drahte  $\varkappa'$ , daß er in einer geschlossenen Figur liegt, so muß dieser wenigstens mit einem der Drähte  $\varkappa_1$ ,  $\varkappa_2 \ldots \varkappa_{\varkappa}$  in derselben geschlossenen Figur liegen.

Ferner muss ein jeder der Drähte  $\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots \varkappa_{\mu}$  in einer geschlossenen Figur vorkommen, in der die  $\mu-1$  anderen Drähte nicht vorkommen,  $\varkappa_{\mu}$  z. B. in derjenigen, welche nach Fortnahme von  $\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots \varkappa_{\mu-1}$  übrig bleibt, und welche wir durch  $f_{\kappa\mu}$  bezeichnen wollen. Liegt in  $f_{\kappa\mu}$  auch der Draht  $\varkappa'_{\mu}$ , so werden auch durch Fortnahme von  $\varkappa_1$ ,  $\varkappa_2 \ldots \varkappa_{\mu-1}$ ,  $\varkappa'_{\mu}$  alle geschlossenen Figuren zerstört. Hülfe dieser Bemerkung sieht man leicht ein, dass, wenn wir irgend eine geschlossene Figur, f, auswählen, sich immer  $\mu-1$  Drähte von der Art finden lassen, dass nach Fortnahme derselben f als einzige geschlossene Figur übrig bleibt. Kommen nämlich in f von den Drähten  $\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots \varkappa_{\mu}$ etwa  $\varkappa_1$ ,  $\varkappa_2$ ,  $\varkappa_3$  vor, und ist  $\varkappa'_2$  ein Draht, der in  $f_{\varkappa^2}$ , aber nicht in f, und  $x'_3$  ein Draht, der in  $f_{x3}$ , aber auch nicht in f vorkommt, so sind  $\varkappa_2$ ,  $\varkappa_3$ ,  $\varkappa_4 \ldots \varkappa_{\mu}$  Drähte der verlangten Art.

Jenen Beweis wollen wir jetzt auf die Weise führen, dass wir annehmen, die Coëssicienten zweier Combinationen der bezeichneten Art seyen einander gleich, wenn diese  $\nu$  gemeinschaftliche Factoren  $\omega$  haben, und beweisen, dass dann auch die Coëssicienten zweier Combinationen,

welche nur  $\nu-1$  gemeinschaftliche Factoren haben, einander gleich seyn müssen. Ist uns dieses gelungen, so werden wir die Wahrheit der aufgestellten Behauptung dargethan haben.

Die Art des Beweises bleibt dieselbe, welchen Werth für  $\nu$  wir auch setzen; wir wollen denselben daher nur für einen Werth von  $\nu$ , für  $\nu=3$  durchführen. Wir wollen also beweisen, dass die beiden Combinationen:

 $w_{x1}.w_{x2}.w_{x3}...w_{x\mu}$  und  $w_{x1}.w_{x2}.w_{x'3}...w_{x'\mu}$  denselben Coëfficienten haben müssen.

In dem Systeme von Drähten, welches aus dem gegebenen entsteht, wenn man  $\varkappa_1$  und  $\varkappa_2$  entfernt, können alle geschlossenen Figuren nicht durch die Fortnahme von weniger als  $\mu-2$  Drähten zerstört werden; sie werden zerstört durch die Fortnahme von  $\varkappa_3$ ,  $\varkappa_4 \dots \varkappa_{\mu}$ , und durch die Fortnahme von  $\varkappa_3$ ,  $\varkappa_4 \dots \varkappa_{\mu}$ , hieraus folgt, dass  $\varkappa_3$  wenigstens mit einem der Drähte  $\varkappa_3$ ,  $\varkappa_4 \dots \varkappa_{\mu}$ , wir nehmen an mit  $\varkappa_3$ , in derselben geschlossenen Figur liegt; diese bleibe als einzige übrig, wenn man  $\varkappa_4$ ,  $\varkappa_5 \dots \varkappa_{\mu}$  entfernt; dieselbe bleibt dann von dem ursprünglichen Systeme als einzige übrig, wenn man  $\varkappa_1$ ,  $\varkappa_2$ ,  $\varkappa_4$ ,  $\varkappa_5 \dots \varkappa_{\mu}$  entfernt. Es folgt hieraus, dass die beiden Combinationen:

$$egin{array}{llll} w_{lpha 1}.w_{lpha 2}.w_{lpha 3}.w_{lpha'' 4}.w_{lpha'' 5}..w_{lpha'' \mu} \ & w_{lpha 1}.w_{lpha 2}.w_{lpha' 3}.w_{lpha'' 4}.w_{lpha'' 5}..w_{lpha'' \mu}, \end{array}$$

und

welche  $\mu-1$  gemeinschaftliche Factoren w haben, denselben Coëfficienten haben müssen. Unserer Annahme zufolge haben aber auch die Combinationen:

$$w_{x1}.w_{x2}.w_{x3}.w_{x4}..w_{x\mu}$$
 und  $w_{x1}.w_{x2}.w_{x3}.w_{x''4}..w_{x''\mu}$   $w_{x1}.w_{x2}.w_{x'3}.w_{x''4}..w_{x'\mu}$  und  $w_{x1}.w_{x2}.w_{x'3}.w_{x''4}..w_{x''\mu}$  paarweise denselben Coëfficienten; es sind also auch die Coëfficienten von

 $w_{x1}.w_{x2}.w_{x3}...w_{x\mu}$  und  $w_{x1}.w_{x2}.w_{x'3}...w_{x'\mu}$  einander gleich.

Wir haben hierdurch bewiesen, dass der gemeinschaftliche Nenner der  $\Gamma$ s die Summe derjenigen Combinationen von  $w_1, w_2, ... w_n$  zu je  $\mu$  Elementen,  $w_{n,k}, w_{n,k}, ... w_{n,k}$ 

welche die Eigenschaft haben, dass nach Fortnahme der Drähte  $x_1, x_2...x_{\mu}$  keine geschlossene Figur übrig bleibt; diese Summe mit einem Zahlencoëfficienten multiplicirt. Den Zahlencoëfficienten können wir =1 setzen, wenn wir die Zähler der Is darnach bestimmen.

Diese Zähler lassen sich jetzt sehr leicht finden. Aus den Gleichungen nämlich:

$$(I_{\lambda}) = 0$$
 und  $(I_{\lambda}) = I'_{\lambda}$ ,

von denen die erste gilt, wenn  $\lambda \leq \mu - 1$ , die zweite, wenn  $\lambda > \mu - 1$  ist, folgt:

$$A^{\lambda}_{1, 2, \ldots \mu - 1} = E_{\lambda 1} + E_{\lambda 2} + \ldots + E_{\lambda \nu}$$
 für den Fall, dass  $\lambda$  unter  $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_{\nu}$  vorkommt, und 
$$A^{\lambda}_{1, 2, \ldots \mu - 1} = 0$$

für den entgegengesetzten Fall.

•

Es ist also der Coëfficient des Gliedes  $w_1.w_2..w_{\mu-1}$ —von welchem wir schon früher gezeigt haben, daß er nur dann von 0 verschieden seyn kann, wenn nach Fortnahme von 1, 2, ... $\mu$ —1 eine einzige geschlossene Figur übrig bleibt — = 0, wenn in dieser Figur  $\lambda$  nicht vorkommt; kommt  $\lambda$  in ihr vor, so ist er = der Summe der elektromotorischen Kräfte, die sich auf derselben befinden; diese nach der Richtung positiv gerechnet, nach welcher  $I_{\lambda}$  als positiv gerechnet ist.

5.

Wir müssen jetzt noch, um unseren Satz, wie wir ihn ausgesprochen, bewiesen zu haben, zeigen, dass  $\mu=n-m+1$  ist. Diese Behauptung gilt nur, wenn das gegebene Drahtsystem nicht in mehrere, völlig von einander getrennte, zerfällt, während die bis jetzt angestellten Betrachtungen eine solche Voraussetzung nicht erforderten.

Wie wir gesehen haben, ist  $\mu$  die Anzahl der von einander unabhängigen Gleichungen, welche sich mit Hülfe des Satzes I ableiten lassen; die Anzahl der von einander unabhängigen Gleichungen, welche der Satz II liefert, muß daher  $n-\mu$  seyn. Nun läßt es sich aber zeigen, daß, unter jener Voraussetzung, diese Anzahl m-1 ist; woraus dann  $\mu=n-m+1$  folgt.

Mehr als m-1 von einander unabhängige Gleichungen lassen sich mit Hülfe des Satzes II nicht ableiten; denn wenden wir denselben auf alle m Kreuzungspunkte an, so kommt in den dadurch entstehenden Gleichungen ein jedes I zwei Mal vor, einmal mit dem Coëfficienten +1, das andere Mal mit dem Coëfficienten -1; die Summe sämmtlicher Gleichungen giebt also die identische Gleichung 0=0. Die Gleichungen, welche man durch Anwendung jenes Satzes auf m-1 beliebige Kreuzungspunkte erhält, sind aber von einander unabhängig, denn sie haben die Eigenschaft, dass, wenn wir beliebige und beliebig viele unter ihnen auswäh-Ien, in diesen eine oder einige der Unbekannten nur einmal vorkommen. Nennen wir nämlich die Kreuzungspunkte 1, 2, ..., einen Draht, durch welchen 2 von ihnen,  $\varkappa$ und  $\lambda$ , mit einander verbunden sind  $(x, \lambda)$ , so kommt in den Gleichungen, welche durch Betrachtung der Punkte  $\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots \varkappa_n$  abgeleitet sind, wenn einer derselben, etwa  $\varkappa_1$ ausser mit Punkten, die unter 22, ... vorkommen, noch mit einem anderen, A, verbunden ist, die Unbekannte  $I_{(\varkappa^1, \lambda)}$  nur einmal vor. Einer der Punkte  $\varkappa_1, \varkappa_2 \ldots \varkappa_{\nu}$  muss aber, außer mit anderen derselben, noch mit einem Punkte λ verbunden seyn, wenn die Drähte, welche die Punkte  $\varkappa_1, \varkappa_2 \ldots \varkappa_{\nu}$  mit einander verbinden, nicht ein in sich abgeschlossenes System bilden.

Es sey mir erlaubt, noch einige Bemerkungen zu dem eben bewiesenen Satze zu machen.

Ordnet man die Glieder des Zählers von  $I_{\lambda}$  nach den Größen  $E_1$ ,  $E_2 ... E_n$ , so wird der Coëfficient von  $E_{\kappa}$  die Summe der, theils positiven, theils negativen, Combinationen von  $w_1$ ,  $w_2$ , ...  $w_n$  zu je  $\mu-1$ , welche im Nenner der I's sowohl mit  $w_{\lambda}$  als mit  $w_{\kappa}$  multiplicirt vorkommen; es sind dieses ja gerade die Combinationen  $w_{\kappa 1} ... w_{\kappa 2} ... w_{k\mu-1}$ , welche die Eigenschaft haben, daß nach Fortnahme der Drähte  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2 ... \kappa_{\mu-1}$  nur eine geschlossenc Figur übrig bleibt, und daß in dieser sowohl  $\lambda$  als  $\kappa$  vorkommt; positiv ist  $w_{\kappa 1} ... w_{\kappa 2} ... w_{k\mu-1}$  zu nehmen, wenn in der übrighlei-

benden Figur die positive Richtung von  $I_{\lambda}$  mit der Richtung von  $E_{\kappa}$  zusammenfällt, negativ im entgegengesetzten Falle.

Es geht hieraus unter Anderem hervor, dafs, wenn wir aus einem beliebigen Systeme zwei Drähte auswählen, die Intensität des Stromes, welcher in dem einen hervorgebracht wird durch eine elektromotorische Kraft in dem zweiten, gerade dieselbe ist als die Intensität des Stromes, welcher in dem zweiten hervorgebracht wird durch eine eben so große elektromotorische Kraft in dem ersten.

Die Bedingung, welche wir für das Vorkommen einer Combination in dem Nenner der I's gefunden haben, lässt sich, wie man leicht einsieht, auch auf die folgende Weise aussprechen: die Combination wx1.wx2...wxu kommt vor, wenn die Gleichungen, welche der Satz I liefert, unabhängig in Bezug auf Iz1, Iz2..., Izu sind; es läfst sich zeigen, dass diese Bedingung mit der übereinkommt, dass es zwischen I21, I22..., I2u, oder einigen dieser Größen, keine Gleichung giebt, welche aus den Gleichungen, die durch Anwendung des Satzes II entstanden sind, abgeleitet werden kann. Diese Bemerkung wird es häufig leichter machen, die Combinationen aufzustellen, welche im Nenner der I's fehlen. Stoßen z. B. die Drähte 1, 2, 3 in einem Punkte zusammen, 3, 4, 5 in einem zweiten, 5, 6, 7 in einem dritten (wie in Fig. 4, Taf. V), so fehlen alle Combinationen, welche:

 $w_1.w_2.w_3$  ,  $w_3.w_4.w_5$  ,  $w_5.w_6.w_7$   $w_1.w_2.w_4.w_5$  ,  $w_3.w_4.w_6.w_7$   $w_1.w_2.w_4.w_6.w_7$ 

enthalten.

Der Nenner der Fs bei der, in der Figur 5, Taf. V, dargestellten, Combination der Drähte, ist hiernach die Summe aller Combinationen von  $w_1$ ,  $w_2...w_6$  zu je drei Elementen, mit Ausnahme der folgenden:

 $w_1.w_2.w_4$ ,  $w_1.w_3.w_5$ ,  $w_2.w_3.w_6$ ,  $w_4.w_5.w_6$ .

# II. Ueber die Fraunhofer'schen Gitterspectra und Analyse des Lichtes derselben; con O. F. Mossotti 1), Prof. der Mathematik in Pisa.

Diese Abhandlung besteht aus zwei Theilen. Der erste Theil, gleichsam die Einleitung, enthält die Ankündigung der mathematischen Analyse des Sonnenspectrums, wie sie in der physiko-mathematischen Section der in Lucca gehaltenen fünften Versammlung italiänischer Naturforscher vorgelesen worden ist. Der zweite Theil entwickelt den im Verfolge angestellten Calcul, um genauer aus den Fraunhofer'schen Versuchen die Resultate herzuleiten, die nach

## Erster Theil. Einleitung.

einem ersten Angriff der Untersuchung bloß angezeigt waren.

1. Die Physiker, welche das Sonnenspectrum untersucht haben, um die Ausdehnung der in demselben enthaltenen Farben, die Lichtstärke an den verschiedenen Stellen und die Länge der entsprechenden Accesse oder Undulationen zu erkennen, haben sich im Allgemeinen des durch Brechung gebildeten Spectrums bedient. Allein das Bild des Spectrums, welches man durch Brechung erhält, ist ein entstelltes. Die stärker brechbaren Theile sind verlängert, die weniger brechbaren verkürzt, und es hält schwer die Beschaffenheit der Bestandtheile eines natürlichen Lichtstrahls auf diese Weise zu erkennen.

Newton, welcher sich zuerst bemühte, die Länge der den sieben unterscheidbareren Farben des Spectrums zukommenden Theile anzugeben, fand eine Analogie zwischen den

<sup>1)</sup> Sulle proprielà degli Spettri di Fraunhofer formati dai reticoli ed Analisi della luce che somministrano, Memoria di O. F. Mossotti (Pisa 1845). — Einer Erwähnung dieser Arbeit geschah schon von Melloni, Annalen, Bd. 62, S. 24.

Längen dieser Theile und den Unterschieden der Zahlen, welche die Werthe der Töne einer Octave der Mollscale geben. Diese Analogie ist aber rein zufällig; die respectiven Längen der verschiedenen farbigen Theile in dem durch Brechung gebildeten Spectrum sind veränderlich nach der Substanz des Körpers, welchen man anwendet. Gerade in der Voraussetzung, dass die von verschiedenen Substanzen gebildeten Spectra einander ähnlich seyen, fiel Newton in den falschen Schlus, dass der Achromatismus in dioptrischen Fernröhren unmöglich sey, was die Erfahrung seitdem widerlegt hat.

Dieser Analogie folgend, bildete Newton einen Farbenkreis, welcher bestimmt seyn würde das Bild des Spectrums vorzustellen, unabhängig von der Verlängerung oder Verkürzung, welche die Brechung in den verschiedenen Theilen des prismatischen Spectrums hervorbringt. Dieser Kreis giebt durch die Farbe, welche aus der Mischung oder Ueberdeckung mehrer Farben hervorgeht, sehr nahe richtige Resultate, ist aber auf einem hypothetischen Fundament construirt.

Endlich bediente sich Newton dieser selben Analogie zur Aufstellung eines Gesetzes zwischen den Orten, welche die verschiedenen Farben im prismatischen Spectrum einnehmen, und der Länge der entsprechenden Accesse. Dieses Gesetz führt zu einer bemerkenswerthen Relation, welche zuerst von Blanc aufgefunden worden ist '), nämlich, dass die Länge des Accesses irgend eines Farbenstrahls proportional ist der Potenz von ½, deren Exponenten man erhält, wenn man zwei Drittel des Bogens, an dessen Ende dieselbe Farbe auf den Newton'schen Farbenkreis zu setzen wäre, durch den ganzen Kreisumfang dividirt. Die Werthe, welche man nach dieser Relation für die Länge der Accesse oder Undulationen der verschiedenen Theile des Spectrums erhält, entfernen sich aber gegen das Ende desselben merklich von der Wahrheit 2).

<sup>1)</sup> Siehe Biot, Précis element. de Phys. exp. Edit. III, T. II, p. 434.

<sup>2)</sup> Ungeachtet dieser kritischen Bemerkung ist es merkwürdig, wie New-

2. Ein besserer Weg, die Zusammensetzung des natürlichen Lichtes und die Relation, die, im Vacuo oder in Luft, zwischen den Wellenlängen der dasselbe zusammensetzenden Strahlen und den Orten dieser Strahlen im Spectrum existirt, zu erkennen, besteht in der Anwendung der Spectra, die man mittelst Gitter erhält, und zuerst von Fraunhofer beobachtet worden sind. Bei diesen Spectris ist das einzige zu ihrer Bildung beitragende Element die Wellenlänge der verschiedenen, das natürliche Licht zusammensetzenden Strahlen; in ihnen zeigt sich das Phänomen in seiner größten Einfachheit, ohne die Veränderungen, welche der Durchgang der Strahlen durch ein brechendes Mittel erzeugt. Man hat also in dem Gitterspectrum ein normales Spectrum, auf welche die übrigen, auf andere Weise erzeugten, veränderlichen Spectra zurückzuführen sind.

Nach dieser Idee habe ich aus den von Fraunhofer mit bewundernswürdiger Genauigkeit angestellten Beobachtungen hergeleitet die Länge der verschiedenen Theile des Gitterspectrums, die den Intervallen der sieben hauptsächlichsten, von Fraunhofer nachgewiesenen dunklen Linien entsprechen. Diese Linien liefern eben so viele Haltpunkte, auf welche man die verschiedenen Theile des Spectrums beziehen kann; sie werden deshalb mit den Buchstaben B, C, D, E, F, G, H bezeichnet und Hauptstriche genannt. Die Fig. 10, Taf. III, veranschaulicht ein Spectrum dieser Art. Vergleicht man dieselbe mit Fig. 9, welche ein anderes, von Fraunhofer durch Brechung mittelst seines Flintglas-Prismas No. 13 ') erhaltenes Spectrum darstellt, so sieht man, wie groß die Verschiedenheit der Ausdehnung der verschiedenen Theile, und wie sehr entstellt das Brechungsspectrum ist. Die Zwischenräume der Hauptstri-

ton, zur ersten Analyse des Spectrums, gewusst hat, die verschiedenen zur Bildung desselben beitragenden Elemente durch einsache und elegante, obwohl nur angenäherte Gesetze mit einander zu verbinden. Siehe die Note am Schlusse.

<sup>1)</sup> Denkschriften d. Acad. der VVissenschaften zu München f. 1823.

che werden im Gitterspectrum respective ausgedrückt durch die Zahlen:

BC , CD , DE , EF , FG , GH 31 66 61 41 54 35 und in dem Brechungsspectrum: 13 35 46 40 79 71.

3. Das Gitterspectrum zeichnet sich durch eine sonderbare Eigenschaft aus. In dem durch Brechung gebildeten Spectrum, welches, weil es größer und heller ist, eine leichtere Beobachtung gestattet, hat Fraunhofer die Lichtstärke für die den Hauptstrichen nächsten Theile bestimmt 1). Die Curve über Fig. 9, Taf. III, giebt durch ihre Ordinaten die Lichtstärke der darunterstehenden Punkte des Spectrums. Die punktirte Linie u zwischen D und E ist so gezogen, dass sie das Spectrum in zwei Theile zerschneidet, in welchen die Lichtmengen der verschiedenen Theile zwei gleiche Summen bilden, oder dass sie das gesammte Licht des Spectrums halbirt. Zieht man im Gitterspectrum zwischen D und E eine Linie m solchergestalt, dass sie den dem Strahle u entsprechenden Ort bezeichnet, so halbirt sie die gesammte Länge des Spectrums. Diese Einfachheit der Vertheilung der Lichtmenge im Gitterspectrum ist ein

Im prismatischen Spectrum fällt das Maximum der Lichtstärke, welches der Maximum-Ordinate der Curve entspricht, auf m etwa bei  $\frac{7}{24}$  des Zwischenraums DE von D nach E gerechnet, und liegt daher von der Linie  $\mu$  aus gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums hin. Erwägt man, daß gegen diese Seite hin die Theile des prismatischen Spectrums sich immer mehr zusammenziehen, so ist nicht schwierig einzusehen, daß das Maximum des Lichts, welches sich im normalen Spectrum auf der Linie  $\mu$  befindet, im prismatischen Spectrum nach der Seite D verschoben seyn kann, allemal wenn die Ordinaten der Intensitätscurven ei-

unterscheidendes Kennzeichen eines normalen Spectrums.

nen

<sup>1)</sup> Gilbert's Annal. d. Physik, 1817. Denkschrift, d. Acad. d. Wiss. zu München f. 1814 bis 1815.

nem Abnahme-Gesetze folgen langsamer als das, nach welchem die Refraction die Lichtstrahlen auf derselben Seite verdichtet. In der That ergiebt sich, daß die Lichtstärke im normalen Spectrum in der Mitte im Maximum ist, und dieß- und jenseits symmetrisch abnimmt, so daß das Gesetz ihrer Veränderung vorgestellt wird durch die über Fig. 10 stehende Curve, welche um die Linie  $\mu$  symmetrisch ist, und in dieser ihre Axe bekommt.

4. Die von Newton behandelte, recht wichtige Aufgabe, eine Beziehung zwischen der Länge der Accesse oder Undulationen und der entsprechenden Farbe aufzustellen, findet sich von selbst durch die Bildung des Gitterspectrums gelöst. In der That, auf welche Weise man auch dieses Spectrum erzeugt, so wachsen doch die verschiedenen Theile des Gitterspectrums nahe im Verhältniß wie die Wellenlängen in den entsprechenden Strahlen. Denken wir uns, die Länge des Gitterspectrums sey, wie der Kreisumfang, in 360 Theile getheilt und bezeichnen dieselbe mit  $2\pi$ , so finden wir aus den Daten der Beobachtung, daß die Wellenlänge  $\lambda_{\phi}$  des Strahls, der dem Endpunkte des von der Mitte des Spectrums gezählten Bogens  $\varphi$  entspricht, gegeben ist durch:

$$\lambda_{\phi} = 553,5 + 184,5 \frac{\varphi}{\pi} \dots \dots \dots \dots (1)$$

In dieser Formel muss der Bogen oder Abstand positiv gegen das rothe, und negativ gegen das violette Ende des Spectrums hin genommen werden, und die Längeneinheit beim Messen der Wellenlängen ist der millionte Theil des Millimeters.

Die Formel, welche aus der von Blanc auf Grund der Newton'schen Hypothese entdeckten Relation hervorgeht; ist:

$$\lambda_{\phi} = 511.6 \left(\frac{1}{2}\right)^{-\frac{\phi}{3\pi}}$$

giebt aber gegen die Enden des Spectrums hin merklich von der Wellenlänge abweichende Werthe. Macht man in der Formel (1) erst  $\varphi = -\pi$  und darauf  $\varphi = \pi$ , so kommt:

$$\lambda_{-x} = 369$$
 ;  $\lambda_x = 738$ .

Diese Werthe entsprechen dem violetten und dem rothen Ende des Spectrums, und da der zweite Werth doppelt so groß als der erste ist, so ergiebt sich, daß die Wellenlänge des äußersten rothen Strahls das Doppelte von der des äußersten violetten beträgt, wenn diese Extreme, wie es Fraunhofer gethan, mittelst eines Fernrohrs beobachtet werden, und man bei den Punkten einhält, wo die Farben noch wohl zu unterscheiden sind.

Macht man in derselben Formel (1)  $\varphi = 0$ , so hat man  $\lambda_{\mu} = 553.5$ ,

- d. h. in der Mitte des Spectrums beträgt die Wellenlänge 553,5 Milliontel eines Millimeters. Nun haben wir bemerkt, dass die Mitte dem Maximo der Lichtstärke entspricht; angenommen also, dass in jedem Theile des Spectrums eine gleiche Menge Strahlen existire, werden wir sagen, dass diejenigen, deren Wellen eine Länge von 553,5 Millionteln eines Millimeters haben, die wirksamsten sind, um die Lichtempfindung in uns zu erregen, dass diese Fähigkeit der Erzeugung des physiologischen Effects des Sehens, sowohl mit wachsender als mit abnehmender Wellenlänge sich verringert, und endlich nahezu Null wird, wenn die Wellen um ein Drittel der Länge, welche dem Maximum-Effect entspricht, zu- oder abgenommen haben.
- 5. Aus der Einfachheit dieser Resultate schließen wir also, daß, um die Vertheilung und Beschaffenheit der das Sonnenlicht zusammensetzenden Strahlen zu erkennen, es zweckmäßig sey sich des mittelst eines Gitters gebildeten Spectrums zu bedienen, da dieses eigentlich ein normales ist. In diesem Spectrum findet sich von seiner Mitte aus das Licht symmetrisch vertheilt, und die Relation zwischen der Wellenlänge der Strahlen und den Abständen vom Centro, in welchen die ihnen entsprechenden Farben im Spectrum erscheinen, ist durch ein einfaches Gesetz direct vom Experiment gegeben.

Die auseinandergesetzten Eigenschaften der Gitterspectra und der von mir daraus gezogene Schlus, das sie neue numerische Data für die optischen Fragen liesern, sind mir wichtig erschienen, um sie dieser geehrten und gelehrten Versammlung mitzutheilen.

### Zweiter Theil. Analyse.

Dieser zweite Theil enthält die mathematischen Beweise der im ersten Theil angedeuteten Deduction.

- Werth des Brechungsindexes vom Fraunhofer'schen Prisma No. 13<sup>1</sup>), in Function der Wellenlänge.
- 1. Als Fraunhofer das Spectrum eines Flintglas-Prismas, dessen brechender Winkel 26° 24′ 30″ war, durch das Fernrohr eines Theodolithen beobachtete und das Prisma die Stellung der Minimum-Ablenkung des Spectrums besafs, fand er, dass die Hauptlinie D um den Winkel von 17° 27′ 8″ gebrochen war, und, als er die Winkel zwischen dem Streifen D und den übrigen Hauptstreifen B, C, E, F, G, H (Fig. 9, Taf. III) mass, erhielt er:

Aus einer Reihe von Beobachtungen an dem durch Gitter gebildeten und bloß mit Hülfe eines Theodolith-Fernrohrs beobachteten Sonnenspectrum hat Fraunhofer ferner für die Wellenlänge der an diesen Hauptstreifen liegenden Strahlen folgende mittlere Werthe, ausgedrückt in Millionteln des Millimeters, abgeleitet:

Diesen Werthen zufolge würde ein Gitter, in welchem die Summe eines dunklen und eines hellen Zwischenraums

- Gilbert's Annalen der Physik, 1817. Münchener Denkschristen f. 1814 bis 1815.
- 2) Denkschriften der Münchener Academie f. 1823.

ungefähr 0 n,088 betrüge (was zwischen den von Fraunhofer angewandten das Mittel hielte) ein Spectrum darbieten, in welchem der Winkelabstand zwischen der Linie D und den übrigen B, C, E, F, G, H, gemessen im Brennpunkt des Theodolithen-Fernrohrs, ausgedrückt wäre durch:

In diesem Spectrum, Fig. 10, Taf. III, welches wir das normale nennen wollen, verändern sich die Zwischenräume der Hauptstreisen proportional den respectiven Wellenlängen der anstossenden Strahlen, und vergleicht man es mit dem vorhergehenden prismatischen Spectrum, so sieht man, dass in diesem die Zwischenräume BD, DC u. s. w., verglichen mit denen des ersten, gegen das rothe Ende hin an Ausdehnung abnehmen, während die Zwischenräume DE, DF u. s. w. gegen das violette Ende hin vergleichungsweise an Ausdehnung zunehmen. Diese Verschiedenheit der Ausdehnung hängt davon ab, dass die entsprechenden Strahlen von geringerer Wellenlänge gebrochen werden in einem umgekehrten Verhältnis, größer als das einsache, in welchem die Wellenlängen abnehmen.

2. In der Mittheilung, die ich in der dritten, zu Florenz gehaltenen wissenschaftlichen Versammlung gemacht habe, habe ich die Formel gegeben, welche den Brechungsindex in Function der Wellenlängen ausdrückt. Dehnt man die erwähnte Formel aus, indem man die Approximation bis zur vierten Potenz der Wellenlängen treibt, so kann sie durch folgende Function vorgestellt werden:

In dieser Formel bezeichnet V die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts in dem brechenden Mittel, die im Vacuo oder in Luft als Einheit genommen;  $\frac{1}{V}$  entspricht daher dem Brechungsindex;  $\lambda_0$  bezeichnet in Luft die Wel-

lenlänge eines Strahls von gegebener Farbe und  $\lambda$  dieselbe für einen Strahl irgend einer Farbe; i, h, k sind drei constante Coëfficienten, welche von der Natur des Mittels abhängen, und experimentell für jede brechende Substanz bestimmt werden können.

3. Um diese Bestimmung in unserem Falle auszuführen, nehmen wir eine bekannte Formel zu Hülfe, deren sich schon Fraunhofer bedient hat. Bezeichnet  $\varphi=26^{\circ}$  24′ 30″ den brechenden Winkel des Prismas,  $\psi=17^{\circ}$  21′ 8″ den Brechungswinkel des Strahls von der der Linie D anliegenden Farbe, und x den Winkelabstand im Spectrum zwischen der Linie D und der Linie, welche durch die der Länge  $\lambda$  entsprechende Farbe geht, so hat man:

$$\frac{1}{V} = \frac{\sin\frac{1}{2}(\varphi + \psi + x)}{\sin\frac{1}{2}\varphi}.$$

Setzt man diesen Werth des Brechungsindexes dem vorherigen gleich, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{\sin\frac{1}{2}(\varphi+\psi+x)}{\sin\frac{1}{2}\varphi}=i+h\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2+k\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^4\qquad (2)$$

Der Werth des ersten Gliedes kann für jeden der Hauptstreifen mittelst der vorhin gegebenen Größen berechnet werden; substituirt man also im zweiten Gliede für  $\lambda_0$  und  $\lambda$  die schon angeführten entsprechenden Werthe der Wellenlänge, so erhält man eben so viele Gleichungen, aus welchen man die Werthe der Constanten i, h, k ableiten kann, wenn man will, unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate.

Um diese Bestimmung bequemer zu erlangen, braucht man die obige Gleichung nur einer Transformation zu unterwerfen. Zunächst, da wenn man in derselben  $\lambda = \lambda_0$  macht, x=0 seyn muß, hat man:

$$\frac{\sin\frac{1}{2}(\varphi+\psi)}{\sin\frac{1}{2}\varphi}=i+h+k \qquad . \qquad . \qquad . \qquad (3)$$

Eliminirt man nun i mittelst dieses Ausdrucks und substituirt für die Differenz der Sinus das Doppelte des Products des Cosinus der halben Summe in den Sinus der halben Differenz, so erhält man:

$$2\frac{\cos\frac{1}{2}(\varphi+\psi+\frac{1}{2}x)}{\left[\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2-1\right]\sin\frac{1}{2}\varphi}\sin\frac{1}{4}x=\lambda+\left[\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2+1\right]k.$$

Bei Anwendung dieser Formel zur Bestimmung der beiden Constanten h und k, setzt man in derselben statt der auf den sechs Linien B, C, D, E, F, G liegenden Strahlen respective die Werthe von x:

DB.
 DC.
 DE.
 DF.
 DG
 DH.

 
$$-12' 20'', 2; -9' 4'', 2; 11' 50'', 0; 22' 23'', 9; 42' 47'', 8; 61' 5'', 8$$

 und entsprechend:

  $\lambda = 688$ 
 656
 526
 484
 428
 393,

während  $\lambda_0 = 589$ .

Die Ausführung der Rechnung ergiebt die sechs Gleichungen:

$$0.027291 = h + 1.7329 k$$
  
 $0.027650 = h + 1.8061 k$   
 $0.027519 = h + 2.2539 k$   
 $0.027494 = h + 2.4809 k$   
 $0.028527 = h + 2.8850 k$   
 $0.028903 = h + 3.2463 k$ 

woraus nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$h = 0,025555$$
  $k = 0,000975$ 

und dann erhält man aus der Gleichung (3):

$$i = 1,608506.$$

Mit diesem Zahlenwerth wird der Brechungsindex des Flintglases, aus welchem das von Fraunhofer zu seinen Versuchen angewandte Prisma bestand, ausgedrückt in Function der Wellenlänge im Vacuo für die verschiedenen Farbenstrahlen durch:

$$\frac{1}{V} = 1,608506 + 0,025555 \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 + 0,000975 \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^4.$$

Um zu prüfen, bis zu welchem Grade von Genauigkeit diese Formel die Beobachtungen darstellen könne, habe ich mittelst Gleichung (1) die Werthe von x der sechs Abstände zwischen den Hauptstreifen des Spectrums berechnet, und somit erhalten:

$$BD.$$
  $DC.$   $DE.$   $DF.$   $DG.$   $DH.$   $-12'19'',6;$   $-8'57'',2;$   $11'56'',0;$   $22'48'',8;$   $42'33'',6;$   $60'43'',1.$ 

Der Vergleich dieser Werthe mit den oben erwähnten, durch Beobachtung gegebenen, zeigt eine genügende Uebereinstimmung.

- §. 11. Von der respectiven Lichtstärke in den verschiedenen Theilen des prismatischen und des Gitter-Spectrums.
- 4. Da das prismatische Spectrum ausgedehnter, und von lebhafteren und deutlicheren Farben ist, so hat Fraunhofer die Lichtstärke desselben in der Nähe der Hauptstreifen, angenähert und verglichen mit dem Lichte einer in verschiedene Entfernungen gestellten Lampe, messen können. Die Resultate seiner Beobachtungen sind in folgender Tafel enthalten:

Nummer der Beobacht.	Lichtstärke bei							
	В.	<b>E</b> .	D.	zwisch. D u. E.	E.	F.	G.	H.
I.	0,010	0,048	0,61	1,00	0,44	0,084	0,010	0,0011
H.	0,044	0,096	0,59	1,00	0,38	0,140	0,029	0,0072
III.	0,053	0.150	0.72	1,00	0,61	0,250	0,053	0,0090
1V.	0,020	0,084	0,62	1,00	0,49	0,190	0,032	0,0050
Mittel	0,032	0,094	0,64	1,00	0,48	0,168	0,031	0,0056

Das zur Einheit angenommene Maximum des Lichts fällt zwischen D und E. Durch die Natur des Maximums selber war es schwierig den Ort, wohin es falle, genau festzusetzen. Fraunhofer setzt es zwischen  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{3}$  des Intervalles DE von D nach E.

Die Ordinaten der Curve über dem Bilde des Spectrums, Fig. 9, Taf. III, stellen die mittleren beobachteten Lichtstärken der darunter stehenden Punkte des Spectrums, entsprechend denselben Abscissen, vor. Aus dem Anblick dieser Curve ersieht man, dass die Lichtstärken verhältnismäsig weiter gegen das rothe Ende hin auslaufen als gegen das violette, was davon abhängen kann, dass, da der Brechungsindex der kürzeren Undulationen rascher variirt als im umgekehrten Verhältnis ihrer Länge, die Strahlen respective am rothen Ende mehr verdichtet, am violetten Ende mehr ausgebreitet sind. Das Verhältnis, nach welchem die Dichtigkeit der Strahlen in den Theilen des priechen

matischen Spectrums sich ändert, verglichen mit dem, nach welchen sie in den entsprechenden Theilen des Gitterspectrums vertheilt sind, ist proportional dem Differential-coëfficienten  $\frac{dx}{d\lambda}$ , dergestalt, dass wenn G die Lichtstärke des Punktes x im prismatischen Spectro heißt,  $\Gamma$  die entsprechende des Punktes  $\lambda$  im Gitterspectrum seyn muß:

wo n ein constanter Coëfficient ist.

Der Werth des Differentialcoëfficienten  $\frac{dx}{d\lambda}$  ergiebt sich aus der Gleichung (1), welche differentiirt liefert:

$$\frac{dx}{d\lambda} = -\frac{4}{\lambda_0} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^3 \left[h + 2k \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2\right] \frac{\sin\frac{1}{2}\varphi}{\sin\frac{1}{2}(\varphi + \psi + x)}$$

wodurch:

$$\Gamma = -\frac{4n}{\lambda_0} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 \left[k + 2k \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2\right] \frac{\sin\frac{1}{2}\varphi}{\sin\frac{1}{2}(\varphi + \psi + x)} \cdot G.$$

Substituirt man für G die obigen mittleren Werthe und für  $\lambda_0$ ,  $\lambda$ , x,  $\varphi$ ,  $\psi$  die Data des vorhergehenden Paragraphs, so findet man für die Punkte der Hauptstreifen die folgenden Werthe von  $\frac{1}{n}\Gamma$ :

Diese Zahlen geben die Verhältnisse der Lichtstärke des Gitterspectrums an den erwähnten Punkten.

- §. III. Von der Curve, welche die Lichtstärke in den verschiedenen Theilen des Gitterspectrums darstellt.
- 5. Da die Lichtstärken der verschiedenen Theile des Spectrums mittelst des Auges wahrgenommen werden, so müssen sie abhängen sowohl von der Menge der an einem Theile versammelten Strahlen als auch von der Empfindlichkeit der Netzhaut für die besondere Art derselben. Das Gesetz der Veränderlichkeit dieser Stärke, als abhängig zu-

gleich von physischen und physiologischen Elementen, ist zu complicirt, um beim gegenwärtigen Zustande unserer Wissenschaft a priori hergeleitet werden zu können. Da wir aber schon die Verhältnisse der Lichtstärken in den verschiedenen Theilen des Gitterspectrums bestimmt haben, so werden wir a posteriori eine Formel aufsuchen können, welche sie durch ein Stetigkeitsgesetz an einander bindet, und dadurch ihre Eigenschaften klarer kund giebt.

Zur Aufstellung einer Formel, welche mit einer kleineren Zahl von Constanten die beobachteten Intensitäten darstellt, ist es zweckmäßig mit directen Versuchen zu der Prüfung zu schreiten, welche die gegebenen Werthe zu interpoliren ließern. Der Anblick der vorhin gegebenen Werthe von  $\frac{1}{n}\Gamma$  zeigt uns, daß sie von der Mitte aus nach den Enden abnehmen, in einer Weise, die auf ein gleiches Abnahmegesetz nach beiden Seiten hindeutet. Ich will daher, um die Lichtstärken im Gitterspectrum vorzustellen, die Ordinaten einer symmetrischen Curve nehmen, und als Axe der Curve die Linie wählen, welche durch die Punkte geht, wo die Wellenlänge  $\lambda_{\mu}$ =553,5 ist. Ich habe folgende Formel angenommen:

$$\mathbf{z}^{4} = \frac{1}{3}\chi \left\{ 1 - \frac{3\chi(1-\chi)}{1+4\chi^{2}e^{-\frac{3}{\chi}}} \right\} .......(6)$$

in welchen ich zur Homogenität der Glieder gemacht:

$$z = 3\pi \frac{\lambda - \lambda \mu}{\lambda \mu} \dots (7); \qquad \chi = \frac{1 - \Gamma}{\Gamma} \dots (8)$$

und vorausgesetzt habe, der Maximum-Werth von  $\Gamma$ , nämlich der, welcher der Axe der Curve entspricht, sey zur Einheit genommen.

Damit die angenommene Formel die Intensität des Gitterspectrums vorstellen könne, muß sie folgenden zwei Bedingungen genügen:

Erstens: Berechnet man mittelst derselben das Maximum der Lichtstärke im prismatischen Spectro, so mula

dieses in den Zwischenraum DE fallen, um  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{3}$  desselben von D gegen E.

Zweitens: Die den Orten an den Linien B, C, D, E, F, G, H im prismatischen Spectrum entsprechenden berechneten Lichtstärken müssen sehr nahe übereinstimmen mit den beobachteten, deren Werthe wir unter No. 4 gegeben haben.

6. Um zu erkennen, ob die Formel (6) die angegebene Eigenschaft besitze, bemerke ich zuvörderst, dass die Werthe der Intensität G im Allgemeinen aus denen von  $\Gamma$  abgeleitet werden müssen, mittelst der oben angeführten Gleichung:

Um dieser ersten Bedingung zu genügen, differentiire ich diese Gleichung und setze in der Differentialgleichung  $\frac{dG}{d\lambda} = 0$ , damit der Werth von  $\lambda$ , welcher sie verificirt, dem Maximo von G angehöre. Hiedurch erhalte ich:

$$\frac{d\Gamma}{d\lambda} = n \frac{d^2x}{d\lambda^2} G;$$

und darauf nG mittelst der vorherigen Gleichung eliminirend:

$$\frac{d\Gamma}{d\lambda} = -\frac{\frac{d^2x}{d\lambda^2}}{\frac{dx}{d\lambda}}\Gamma.$$

und erwägend, dass die Gleichung (8) giebt:

$$\Gamma = \frac{1}{1+\chi} \quad \frac{d\Gamma}{d\lambda} = -\frac{d\chi}{d\lambda} \cdot \frac{1}{(1+\chi)^2}$$

hat man nach Einführung von  $\chi$  statt  $\Gamma$ :

$$\frac{d\chi}{d\lambda} = \frac{\frac{d^3x}{d\lambda^2}}{\frac{dx}{d\lambda}}(1+\chi).$$

Die in dieser Gleichung zu substituirenden Werthe von  $\frac{d\chi}{d\lambda}$ , und  $\frac{d^2x}{d\lambda^2}:\frac{dx}{d\lambda}$  müssen durch Differentiation aus den

Gleichungen (6) und (5) genommen werden, welche geben:

$$z^{3} = -\frac{\lambda \mu}{4 \cdot 3^{2} \pi} \left\{ 1 - \frac{3\chi(2 - 3\chi)}{1 + 4\chi^{2} e^{-\frac{3}{\chi}}} + \frac{12\chi^{2}(3 - 2\chi + \chi^{2})e^{-\frac{3}{\chi}}}{((1 + 4\chi^{2}) + e^{-\frac{3}{\chi}})} \right\} \frac{d\chi}{d\lambda}$$

$$\frac{d^{2}x}{d\lambda^{2}} = -\frac{1}{\lambda_{0}} \left\{ \frac{3h + 10k\left(\frac{\lambda_{0}}{\lambda}\right)^{2}}{h + 3k\left(\frac{\lambda_{0}}{\lambda}\right)^{2}} \frac{\lambda_{0}}{\lambda} - \frac{\lambda_{0}}{2} \frac{dx}{d\lambda} tang \frac{1}{2}(\psi + \varphi + x) \right\} \frac{dx}{d\lambda}$$

und mit diesen Werthen nimmt die vorhergehende Gleichung die Form (9) an:

$$z^{3} = \frac{1}{4 \cdot 3^{2} \cdot \pi} \cdot \frac{\lambda \mu}{\lambda_{0}} H(1+\chi) \left\{ 1 - \frac{3\chi(2-3\chi)}{1+4\chi^{2}e^{-\frac{3}{\chi}}} + \frac{12\chi^{2}(3-\chi+2\chi^{2})e^{-\frac{3}{\chi}}}{\left(1+4\chi^{2}e^{-\frac{3}{\chi}}\right)^{2}} \right\}$$

worin wir Kürze halber H statt der Größe gesetzt haben, die im zweiten Theile des Ausdrucks von  $\frac{d^2x}{d\lambda^2}$  zwischen den Parenthesen enthalten ist.

Hätten wir  $\chi$  aus dieser letzten Gleichung und der (6) eliminirt, und statt z und x ihre Werthe (7) und (2) in Function von  $\lambda$  substituirt, so würde die resultirende Gleichung nichts Unbekanntes als  $\lambda$  enthalten haben, und würde fähig seyn den Werth dieser Größe für den Ort zu geben, an welchem die Lichtstärke des prismatischen Spectrums ein Maximum werden muß. Wir wollen diesen Werth mit  $\lambda_{\mu}$  bezeichnen.

Die Elimination und Auflösung, von der wir sprachen, würde unausführbar seyn, wenn sie in ganzer Allgemeinheit vollzogen werden sollte. Man kann aber bemerken, dass das Maximum von G wenig von dem von  $\Gamma$  entfernt liegen muß, und dass die Werthe von  $\Gamma$  in der Nähe des Maximums im Allgemeinen ziemlich wenig variiren, und weniger noch in unserem besonderen Falle wegen der angenommenen Form der Gleichung. Da der Werth von  $\chi$  in der Formel (6) ziemlich klein seyn muß und die Exponen-

tiale  $e^{-\frac{3}{2}}$  eine sehr kleine und zu vernachlässigende Größe

wird, so kann man die Gleichungen (6) und (10) auf die Form reduciren:

$$z^{4}_{m} = \frac{1}{3}\chi - \chi^{2} + \chi^{3}$$

$$z^{4}_{m} = \frac{1}{12} H^{\frac{\lambda_{m}}{\lambda_{0}}} \left\{ 1 - 5\chi + 3\chi^{2} + 9\chi^{3} \right\}$$

Um diese beiden Gleichungen aufzulösen, habe ich ein Täfelchen von fünf Gliedern berechnet, welches die Werthe von  $\frac{1}{12}H\frac{\lambda_m-\lambda_\mu}{\lambda_0}$  giebt durch die vorausgesetzten und denen von  $\lambda_m$  sehr nahen Werthe von  $\lambda$ . Deshalb einen dem wahren sehr nahen Werth für  $\chi$  nehmend, habe ich mit der ersten der beiden Gleichungen die von z<sup>4</sup> berechnet, und alsdann die von z, aus welcher ich nun ableitete:

$$\lambda = \lambda \mu + \frac{\lambda_0}{3\pi} z.$$

Mit diesem Werth von  $\lambda$  in das oben erwähnte Täfelchen eingehend, habe ich den von

$$\frac{1}{12}H\frac{\lambda_m-\lambda\mu}{\lambda_0}$$

ausgezogen, und mit der zweiten Gleichung einen zweiten Werth von  $z_4$  erhalten. Wenn dieser Werth von  $z_4$  mit dem schon aus der ersten Gleichung erhaltenen zusammenfiel, schlos ich, das der vorausgesetzte Werth von  $\chi$  der wahre sey. Durch diese Methode erhielt ich für das Maximum der Lichtstärke:

$$\chi_m = 0.02255$$
;  $\log z^4_m = 7.84258$ ;  $\lambda_m - \lambda_\mu = 16.96$ , we shalb, da  $\lambda_\mu = 553.5$ , man hat:  $\lambda_m = 570.5$ .

Diesem Werth von  $\lambda_m$  entspricht, wegen der Formel (1), x=3' 4"=184", so dass, da das Intervall DE=11' 50" = 710", und folglich  $\frac{1}{4}DE=177"$ ,5,  $\frac{1}{3}DE=236"$ ,7; man sieht, dass der für das Maximum der Lichtstärke im prismatischen Spectrum gefundene Ort auf  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{3}$  des Intervalles DE fällt, wie es die Erfahrung verlangt.

7. Mit dem aus der Formel (8) erhaltenen Werth von  $\chi_m$ , hat man:

$$\Gamma = 0.978.$$

Macht man nun in der Gleichung (4) G=1, so wird sie durch diesen Werth von  $\Gamma_{\bullet}$  verificirt seyn müssen, weshalb seyn muß:

$$n = \frac{\Gamma \mu}{\frac{d x}{d \lambda_{m}}}$$

und führt man die Rechnung aus, so findet man:

$$log n = 4,28391.$$

Dieser Werth von n ist nothwendig, um von dem für das Gitterspectrum geltenden Werth von  $\Gamma$  überzugehen zu dem dem prismatischen Spectrum entsprechenden von G, wenn man mit der Einheit das Maximum der Lichtstärke sowohl in dem einen als in dem anderen Spectrum bezeichnen will  $^1$ ).

- 8. Um zu sehen, ob die angenommene Formel (6) auch die zweite Bedingung erfülle, d. h. die an verschiedenen Punkten des prismatischen Spectrums nahe bei den Hauptstreifen beobachteten Lichtstärken wohl darstelle, hat man aus derselben Formel erstlich die Werthe von  $\Gamma$ , die den zu diesen Streifen gehörigen Werthen von  $\lambda$  entsprechen, abzuleiten, und dann aus diesen Werthen, mittelst der Formel (4), die von G.
- Fig. 10, Taf. III repräsentirt die durch Gleichung (6) gegebene Curve, vorausgesetzt es sey in diese Gleichung statt  $\chi$  sein Ausdruck (8) gesetzt, und es bezeichne  $\Gamma$  die Ordinate und z die Abscisse, gezählt von der Axe  $\mu$  aus, und gemessen in Theilen der halben Circumferenz. Ich nahm anfangs auf diese in richtigen Verhältnissen gezeichnete Curve die nächsten Werthe von  $\Gamma$ , welche den zu den Linien B, C, D, E, F, G, H gehörigen Werthen
  - 1) Wollte man die Bedingung erfüllen, dass die beiden Spectra dieselbe Lichtmenge enthalten sollen, so müsste man n mittelst der Formel n = \int \frac{\int d\lambda}{\int G dx}\) bestimmen, und deshalb die aus unserer Formel erhaltenen Werthe der Intensit\(\text{it}\) G dividiren durch diesen Werth von n; aber in diesem Falle w\(\text{w}\)rde die Maximum-Intensit\(\text{it}\) G nicht mehr durch die Einheit ausgedr\(\text{u}\)ckt seyn.

von z entsprechen, und berichtigte hierauf diese Werthe, so dass sie genau der Gleichung (6) genügten; so fand ich:

VVerthe von	1 D.   C.		D.	zwisch. D u. E.	E.	F.	<b>G</b> .	H.
z	2,290	1,745	0,604	0,000	0,468	1,183	2,120	2,753
T	0,0208	0,0607	0,5615	1,000	0,6931	0,2772	0,0274	0,0122

Aus diesen Werthen von  $\Gamma$ , aus dem von n, und aus den schon berechneten Werthen von  $\frac{dx}{d\lambda}$  habe ich darauf mittelst der Formel (4) hergeleitet:

VVerthe von	<b>B</b> .	<b>c</b> .	D.	zwisch. D u. E.	E.	F.	G.	H.	
G	0,038	0,096	0,635	1,000	0,548	0,168	0,011	0,0037	

Diese Werthe der Lichtstärke des prismatischen Spectrums. hervorgehend aus den durch die Formeln (1) und (6) ausgedrückten Gesetzen, liegen alle zwischen den von der Beobachtung gegebenen, die in No. 4 angeführt sind, und sie zeigen uns daher, dass die angenommene Formel im Stande ist, die Erscheinungen darzustellen. In der That zeigen die Gränzen, zwischen welchen die Data der angeführten Beobachtungen schwanken, wie schwer die Bestimmung dieser Daten ist, und welche Ungewissheit daher noch hinsichtlich ihrer Werthe verbleibt. Hierdurch macht sich immer mehr die Nothwendigkeit fühlbar, dass die Physiker photometrische Mittel entdecken, die einer größeren Genauigkeit fähig sind. In Ermanglung gewisserer Data halten wir es für überflüssig zu versuchen, ob sich durch eine Abänderung der Formel, oder vielmehr ihrer Coëfficienten, eine größere Annäherung der berechneten Resultate an die beobachteten erreichen lasse.

## §. IV. Betrachtungen.

9. Die Werthe von z und  $\Gamma$  in den Formeln (7) und (8) sind in der Weise ausgedrückt, dass die Lichtstärke in der Mitte des normalen Spectrums ein Maximum sey,

wenn  $\Gamma$  gleich ist dem Radius oder der Einheit, und die Abscissen proportional in Theilen des halben Kreisumfangs  $\pi$  wachsen. Nimmt man  $\lambda = \lambda_{\mu} - \frac{1}{3} \lambda_{\mu}$ , so hat man aus der Formel (7):

$$\mathbf{z}_{-1} = -\pi$$
  $\mathbf{z}_1 = \pi$ 

wonach, da  $\lambda_{\mu}$ =553,5 die Abscissen, welche auf der einen und anderen Seite der Maximum-Ordinate dem halben Kreisumfang gleichkommen, der Wellenlänge 553,5=184,5, d. h.

$$\lambda_{-1} = 369$$
 ;  $\lambda_1 = 738$ 

entsprechen. Diese beiden Werthe nähern sich hinreichend denjenigen Wellenlängen, bei welchen das Licht aufhört sichtbar zu seyn. Die diesen Wellenlängen entsprechenden Lichtstärken in den Punkten des normalen Spectrums würden kaum 0,006 der Maximumstärke erreichen, und diese Punkte würden von den ungewissen Gränzen, die in der Fraunhofer'schen Figur angegeben sind, kaum um der gesammten Länge des Spectrums abstehen. man, dass die Beobachtungen jenes geschickten Optikers mit großer Sorgfalt angestellt sind, um noch mit dem Auge eine jede Spur von Licht wahrzunehmen, so kann man sagen, dass für gewöhnlich die deutliche Sichtbarkeit des Lichts erzeugt wird von Wellen, deren Länge sich von 369 bis zu 738 Millionteln eines Millimeters erstreckt, oder vielmehr von Wellen, deren Länge von 1 bis 2 geht, und dass diejenigen die lebhafteste Empfindung zu erzeugen vermögen, deren Länge 553,5 Milliontel des Millimeters oder das Anderthalbfache der kleinsten Wellenlänge beträgt.

10. Schliesslich will ich, nach Art von Newton, die Werthe der den Hauptstreifen entsprechenden Wellenlängen, mit denen der Töne der diatonischen Scale zusammenstellen.

С	d <sup>b</sup>	<b>d</b> .	e.	Į.	f.	g.	a.	h.	c.
1 738 A. 738	17 25 18,8,3 8 8 688	2 8 1 856 C. 656	590 D. 589	553,5 4. 553,5	531 E. 526	3 2 492 F. 484	3 143 G. 429	13 8 1 393,5 <i>H</i> . <b>393</b>	2 369 1. 369

Die beiden ersten Zahlenreihen bezeichnen die relativen Werthe der Töne, dabei das tiefere c durch die Einheit oder durch den Bruch -1 ausgedrückt, so dass die Nenner der zweiten Reihe die Saitenlängen, welche die respectiven Töne hervorbringen, vorstellen würden. Die dritte Zahlenreihe enthält die Werthe der den darüberstehenden Hauptstrichen entsprechenden Wellenlängen, ausgedrückt in Millionteln des Millimeters. Aus dem Vergleiche ersieht man, dass die Wellenlängen an den Streifen C, D, H den Saitenlängen der Töne d, e, h wohl entsprechen, im Uebrigen aber nur eine Annäherung stattfindet. Diese Coïncidenz der dunklen Hauptstriche, sobald die Verhältnisse durch die geraden Nenner 4 und 8 ausgedrückt, und die Zähler ungerade sind, scheinen der Voraussetzungeunstig, dass die dunklen Striche durch Interferenz entstehen, und daher ist es bemerkenswerth, dass dem g nur angenähert der Strich F entspricht, dessen Wellenlänge um 150 kleiner ist als die Saitenlänge des entsprechenden Tons. Es ist indess diese leere Speculation aufgegeben, bis wir zahlreichere und genauere experimentelle Data besitzen.

#### Zusatz. Ueber die Newton'sche Theorie des Spectrums.

Nimmt man die Länge von Newton's prismatischem Spectrum, Fig. 11, Taf. III. zur Einheit, und legt den Anfang der Coordinaten in den äußeren Punkt O, in den Abstand eins von der rothen Gränze, so sind die Abscissen X der Gränzen, an welchen die verschiedenen Farben aufhören, gegeben durch folgende Zahlen:

$$X_0$$
 ,  $X_r$  ,  $X_a$  ,  $X_g$  ,  $X_v$  ,  $X_t$  ,  $X_i$  ,  $X_u$  1  $\frac{9}{8}$   $\frac{6}{5}$   $\frac{4}{3}$   $\frac{3}{2}$   $\frac{5}{3}$   $\frac{16}{5}$  2.

Die Buchstaben r, a, g u. s. w. bezeichnen respective die Farben roth, orange, gelb, u. s. w.

Umgekehrt hat man:

$$\frac{1}{X_o}, \frac{1}{X_r}, \frac{1}{X_a}, \frac{1}{X_g}, \frac{1}{X_v}, \frac{1}{X_t}, \frac{1}{X_t}, \frac{1}{X_u}, \frac{1}{X_u}$$

Die Längen \( \lambda \) der Accesse der diesen Gränzen entsprechenden Farben folgen, nach Newton, den Zahlenwerthen:

$$\lambda_0$$
 ,  $\lambda_r$  ,  $\lambda_d$  ,  $\lambda_g$  ,  $\lambda_v$  ,  $\lambda_t$  ,  $\lambda_t$  ,  $\lambda_u$  (1) $\frac{1}{3}$  ,  $(\frac{3}{3})\frac{3}{3}$  ,  $(\frac{3}{3})\frac{1}{3}$  ,  $(\frac{3}{3})\frac{1}{3}$  ,  $(\frac{3}{16})\frac{1}{3}$  ,  $(\frac{1}{12})\frac{1}{3}$  . . (2)

Die Ausdehnung der Farben auf dem Umfang des Farbenkreises sind, nach Newton, proportional den folgenden Differenzen:

$$q_r = 1 - \frac{X_o}{X_r}$$
;  $q_a = 1 - \frac{X_r}{X_a}$ ;  $q_S = 1 - \frac{X_a}{X_S}$ , etc.

wodurch man hat:

$$qr$$
 ,  $qs$  ,  $qs$  ,  $qv$  ,  $qv$  ,  $qi$  ,  $qu$   $\frac{1}{5}$  ,  $\frac{1}{16}$  ,  $\frac{1}{15}$  ,  $\frac{1}{15}$  ,  $\frac{1}{15}$  ,  $\frac{1}{5}$  . . . . . (3)

Theilt man den Kreisumfang im Verhältniss dieser Zahlen, so würden die Längen der Bogen or, ra, etc.

Das durch diesen Kreis vorgestellte Spectrum, geradlinig ausgebreitet, wie Fig. 12, Taf. III, würde Newton's normales Spectrum seyn. Dieses Spectrum hätte seyn Centrum in der Mitte das Grün, die Farben würden nach beiden Seiten hin symmetrisch vertheilt seyn, und die Accessen-Längen der Strahlen, die zweien gleichweit von der Mitte des Spectrums entfernten Farben entsprechen, würden ziemlich angenähert der zuerst von Blanc bemerkten Bedingung genügen, dass ihr Product constant und gleich  $(\frac{1}{4})^{3}$  wäre; dies führt zur Gleichung:

$$\lambda \phi = 511,6 \, \left(\frac{1}{2}\right)^{-\frac{4}{3}} \alpha$$

welche die Accessen-Länge  $\lambda_{\phi}$ , entsprechend dem von der Mitte aus gezählten und gegen das rothe Ende hin positiv genommenen Bogen  $\varphi$ , in Millionteln des Millimeters angiebt.

Die drei Reihen (1), (2), (3), welche wir hier vereinigt haben, umfassen unter einem einzigen Gesichtspunkt die einfachen Relationen, durch welche Newton die verschiedenen Elemente des Spectrums sinnreich zu erkennen versucht hat.

III. Christ. Doppler's neueste Leistungen auf dem Gebiete der physikalischen Apparatenlehre, Akustik, Optik und optischen Astronomie; dargestellt von Dr. B. Bolzano.

Seit ich die in Bd. 60, S. 83 bis 85 dieser Annalen aufgenommenen » Bemerkungen über die neue Theorie Professor Doppler's, in der Schrift: über das farbige Licht der Doppelsterne u. s. w., « eingesandt habe, sind von demselben Gelehrten bis jetzt nicht weniger als zwölf Abhandlungen ') an's Licht gestellt worden, deren jede manche neue, und einer ferneren Beachtung und Untersuchung werthe Gedanken darbietet. Da zu besorgen steht, dass diese Abhandlungen nicht Allen, für die ihr Inhalt wichtig seyn muß, zu Gesichte kommen, um so weniger, weil mehre derselben aus ihrem Titel eben nicht errathen lassen, was für verschiedenartige Gegenstände sie besprechen: so habe ich mich, aus bloser Liebe zu einer Wissenschaft, deren Fortschritte seit einem halben Jahrhunderte Bereits nie für mich gleichgültig gewesen sind, der kleinen Mühe unterzogen. hier eine kurze Uebersicht dieser Gedanken zu liefern. Ich habe mich hiebei nicht an die Ordnung, in der die Gegenstände in den Abhandlungen selbst vorkommen, sondern an ihren inneren Zusammenhang gehalten, und sie daher

1) Ich übergehe bei dieser Zählung absichtlich Doppler's im J. 1845 erschienene Abhandlung: "Ueber die bisherigen Versuche des Aberrationsphänomens," (die wie die übrigen, bis auf eine einzige unten anzusührende Ausnahme, aus den Abh. d. K. Gesellschafft d. VVissensch. in Prag besonders abgedruckt, und in Commission bei Borrosch und Andrä zu haben ist), weil hier doch eigentlich keine neue Lehre ausgestellt, sondern nur die Unhaltbarkeit der bisherigen Erklärungen jenes Phänomens gezeigt wird. Auch auf den Inhalt der in diesen Annalen selbst schon, Bd. 68, S. 1 bis 35, ausgenommenen Abhandlung Doppler's: "Bemerkungen zu meiner Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne u. s. w." werde ich hier keine Rücksicht nehmen, weil ich voraussetzen darf, das sie den Lesern schon bekannt sey.

blofs nach den Wissenschaften, in welche sie zunächst gehören, abgetheilt; was mir für den Zweck dieser Blätter jedenfalls geeigneter schien.

### I. Zur physikalischen Apparatenlehre.

Apparate, deren Gebrauch sich nicht bloß auf eine einzige Kunst oder Wissenschaft beschränkt, gehören eben deshalb nicht dieser einzigen an, und werden somit entweder in der Wissenschaft, auf deren Lehrsätzen ihre Einrichtung vornehmlich beruht, oder noch zweckmäßiger in einer eigenen Wissenschaft, der wir den Namen der physikalischen Apparatenlehre geben, beschrieben. Zu den Maschinen, die Doppler bereits in früheren Jahren ersonnen 1), kommen in den uns jetzt vorliegenden Abhandlungen nachstehende Apparate und Operationsmethoden hinzu.

1) Das von ihm sogenannte optische Diastamometer (optischer Fernmesser) 2), eine Art Fernrohr, mit dem man die Entfernung jedes nicht allzufernen terrestrischen Gegenstandes durch blosses Anvisiren mit einer für die meisten Zwecke mehr als zulänglichen Genauigkeit erfährt; ein Werkzeug, das alle bisherigen Distanzmesser an Brauchbarkeit und an Bequemlichkeit entschieden übertrifft, und für die verschiedenen Zweige der practischen Feldmesskunst, der Kriegswissenschaft, der Seefahrtskunde und m. a. Künste und Lebenszwecke wichtige Dienste verspricht. Die Einrichtung beruht auf dem bekannten Umstande, dass die von dem Objectivglase eines Fernrohrs erzeugten Bilder um desto näher an dessen Brennpunkt heranrücken, je mehr die Gegenstände sich entfernen; daher das Ocularglas dem Objectiv näher gerückt werden muß, um den Gegenstand deutlich zu sehen, und eben aus dieser nöthig gewordenen

Hieher gehören besonders sein Cyklograph zur Verzeichuung von Kreisbögen mit sehr großem Halbmesser, und sein Instrument zur Verzeichnung der Curtesischen Curven.

<sup>2)</sup> Siehe die erste der "zwei Abhandlungen aus dem Gebiete der Optik." Prag 1845.

Verschiebung ein Schlus auf die Entfernung des Gegenstandes selbst gemacht werden kann. Die große Schwierigkeit, wie diess mit einiger Genauigkeit geschehen kann, wenn, wie bei Entfernungen, die vielfach größer sind, als die Focalweite des Objectivglases, die Bilder kaum um ein Merkliches noch auseinanderrücken, sucht Doppler durch die höchst sinnreiche Einrichtung zu beseitigen, dass er statt jedes der beiden einfachen Gläser, des Objectivs sowohl als des Oculars, eine Verbindung zweier Linsen setzt, deren eine convex, die andere concav ist, und zwar in solcher Weise, dass die Zerstreuungsgläser B und C, Fig. 8, Taf. I, bedeutend stärker als die Sammellinsen  $\boldsymbol{A}$  und  $\boldsymbol{B}$ sind; daher sich das Bild, das A allein in p erzeugt hätte, durch B nach o versetzt findet; zu welcher Stelle hin die für ein gegebenes Auge unverrückt bleibende Verbindung der Gläser C und D in der Ocularröhre so nahe geschoben wird, bis man den Gegenstand ganz deutlich sieht; worauf dann eine am äußeren Theile des Apparats längs op angebrachte Scale die Entfernung des Gegenstandes an-Man begreift bald, wie ein so eingerichtetes Fernrohr bei sehr mässiger Länge dasselbe leisten könne, was eines aus zwei Convexlinsen bei einer ungemein großen Länge noch kaum geleistet hätte. Weil übrigens, wie sich die Bilder entfernterer Objecte hinter einem convexen Glase zusammendrängen, so umgekehrt die Bilder sehr nahe (innerhalb der Brennweite) liegender Gegenstände weiter als diese selbst auseinandertreten: so übersah es Doppler auch nicht, dass dieser Umstand benutzt werden könne, um kleine und in die Tiefe gehende Abstände zu messen; wie diess z. B. zu der Bestimmung der Tieflage einzelner Organe bei Infusorien oder vegetabilischer Gebilde, zur Messung der Unebenheiten rauher Körper und in so manchem anwendbar wäre, wo eine andere Messungsmethode nicht anderen Falle, erwünscht werden kann. Indessen begnügt er sich hier nur mit der Andeutung dieses Gedankens, wie er denn überhaupt am Schlusse geschickte Optiker auffordert, seine diessfälligen Ideen erst durch Versuche vollständiger zu erproben.

2) Ein Mittel, periodische Bewegungen von ungemeiner Schnelligkeit wahrnehmbar zu machen und zu bestimmen 1).

Betrachten wir einen in periodisch wiederkehrender Bewegung begriffenen Gegenstand durch eine mit einer Oeffnung versehene Scheibe, die sich in gleicher Zeit herumdreht: so ist klar, dass unser Auge den Gegenstand immer nur in derselben Phase seiner Bewegung und an derselben Stelle erblickt. Erfolgen nun diese congruirenden Eindrücke auf das Auge innerhalb einer Zeit, die kürzer ist als die bekannte Nachwirkung eines Lichteindrucks währt, d. h. ist jene Umdrehungszeit kürzer als 0,35 Sec.: so erscheint uns der Gegenstand ganz, als ob er ruhte, in seiner eigenthümlichen Gestalt und Farbe. Das ist auch noch der Fall, wenn sich die Scheibe langsamer als das Object bewegt, doch so, dass ihre Umlaufszeit genau ein Vielfaches von jener des Objects, und jedenfalls auch noch kürzer als 0,35 Sec. ist. Dieser Umstand nun erschließt uns die Möglichkeit, Bewegungen von jeder auch noch so großen Geschwindigkeit der sinnlichen Wahrnehmung und Berechnung zugängig zu machen, sofern nur auch die Bewegung der Scheibe gehörig regulirt und ihre Geschwindigkeit gemessen werden kann. Zu diesem Zwecke räth der Verf., eine mit einer oder auch mehreren gleich weit abstehenden Oeffnungen versehene Scheibe an das gezähnte Drehrad der Sirene von Cagniard de la Tour zu befestigen, und diese durch Zuführung von Luft in eine allmälig zunehmende Bewegung zu versetzen, während man durch die vor dem Auge vorübereilenden Oeffnungen nach dem bewegten Objecte Der Umstand, dass wir uns schon durch die sich immer gleich bleibende Tonhöhe von der gleichförmigen Bewegung der Scheibe versichern, die Anzahl ihrer Umdrehungen aber durch den angebrachten Zählapparat ermitteln können, lässt erwarten, dass wir die periodische Bewegung des Objects mit einem hohen Grade von Verläßlichkeit werden bestimmen können. In vielen Fällen wird

<sup>1)</sup> Siehe die zweite der nur erwähnten "Abhandlungen a. d. Gebiete der Optik. (Das Mittel ist übrigens nicht neu, unter Anderen schon von Savart angewandt worden. P.)

- es auch dienlicher seyn, statt die Wahrnehmung des Objects periodisch zu unterbrechen, die Quelle der Beleuchtung selbst in eine periodisch intermittirende zu verwandeln; wozu nur nöthig ist, die rotirende Scheibe unmittelbar vor der Lichtquelle anzubringen, und dafür zu sorgen, dass dem Objecte nur durch die Oeffnung der Scheibe Licht zukomme.
- 3) Manchen gewis sehr dankenswerthen Beitrag sur Kunst des Schleifens im Allgemeinen, und insbesondere der Gläser und Metallspiegel liefert uns Doppler 1), indem er nachweist:
  - a) dass es in allen denjenigen Fällen, wo es sich darum handelt, eine möglichst glatte (spiegelnde) Oberstäche zu erzeugen, zweckmässig sey, den sogenannten Schleifer nie so stark anzudrücken und nie so schnell fortzusühren, dass die Theilchen des Schleismittels (z. B. des Schmergels) in den zu schleisenden Körper sich gleichsam einhaken und auf denselben somit als eine Art von Feile einwirken; sondern vielmehr dahin zu sehen, dass diese Theilchen immer in einer rollenden Bewegung fortgleiten.
  - b) Es wird mit Berufung auf hierüber angestellte eigene sowohl als fremde Erfahrungen bewiesen, dass es ein Vorurtheil sey, man könne bei einer bloss rotirenden Bewegung des Schleifers keine vollkommene Glätte erreichen, weil sich stets Streifen oder Ringe, oder ein sogenannter Strich erzeuge. Doch wird empfohlen,
  - c) so oft es thunlich ist, für den Schleifer ein gleiches Material, z. B. Glas bei Gläsern zu mahlen; ingleichen
  - d) denselben von Zeit zu Zeit in die Höhe zu heben, dass neue Schleistheilchen unter ihn kommen. Es wird ferner
  - e) erwiesen, dass es in allen Fällen, wo keine ebene oder sphärische Obersläche erzeugt werden soll (also

<sup>1)</sup> In der reichhaltigen Abhandlung: "Ueber eine wesentliche Verbesserung des kutoptrischen Mikroskops; mit sechs lithographirten Tafeln. Prag 1845."

- z. B. bei *Ellipsoiden*) nöthig sey, sich eines Schleifers zu bedienen, der dem zu schleifenden Körper nur eine Art von *Spitze* darbietet;
- f) dass man diesen Schleifer nie in der Richtung der Normale, sondern in schiefer Richtung auf die zu bildende Fläche müsse einwirken lassen; so zwar, dass
- g) jede Stelle der Fläche, die eine andere Krümmung hat, auch von einer anderen Stelle des Schleifers berührt wird.
- 4) Sind die so eben in Aussicht gestellten Fortschritte in der Kunst des Schleifens errungen, so wird auch eine bis nunmehr unerreichbare Vervollkommnung unserer katoptrischen sowohl als dioptrischen Sehwerkzeuge ermög-Es kann nämlich nicht ferner gezweifelt werden an der Möglichkeit. Spiegel sowohl als Gläser von jeder beliebigen Krümmung ihrer Oberslächen zu liefern. Doppler begnügt sich, ein Paar zu diesem Zwecke geeignete Maschinen zu beschreiben, am genauesten Eine zur Schleifung elliptischer Spiegel, gleichviel nach welchem aus einer Ellipse entnommenen Bogenstücke sie gekrümmt seyn sollen. Ein Umstand von großer Wichtigkeit, weil - wie gezeigt wird - keineswegs der um den Scheitel des Ellipsoïds, sondern ein nach der beabsichtigten Vergrößerung verschieden gelegener Theil zwischen den beiden Axen die tauglichste Krümmung für einen katoptrischen Spiegel darbietet.
- 5) In Beziehung auf Spiegel empfiehlt uns der Vers. 1) auch noch ein eigenes Gemisch aus Silber und Zink, welches nach seinen hierüber angestellten Versuchen den höchsten Grad der Politur annimmt; und räth auch, sie möglichst dünn und in eisernen Formen von bedeutender Masse zu gießen, damit die Abkühlung möglichst beschleunigt werde.
- 6) Das von der Form dieser Spiegel No. 4 Gesagte gilt übrigens in seinem ganzen Umfange erst, wenn die von Doppler hier zuerst vorgeschlagene Construction der katoptrischen Sehwerkzeuge befolgt wird, bestehend darin,
  - 1) In Henfeler's Zeitschrift. Mittheilungen v. J. 1844. S. 389.

das man statt zweier, nur einen einzigen Spiegel gebraucht, den man so stellt, dass der vom Gegenstande kommende Strahl schief, ungefähr unter einem Winkel von 45° einfällt, und der reslectirte mit ihm sonach einen rechten Winkel bildet. Durch diese bei Fernröhren eben so wie bei Mikroskopen anwendbare Einrichtung werden, selbst wenn die sphärische Gestalt noch immer beibehalten wird, folgende Vorheile erreicht:

- α) die erzeugten Bilder besitzen wegen der nur einmaligen Reflexion eine bedeutend größere Lichtstärke;
   und haben
- β) besonders in der Mitte des Gesichtsfeldes nicht jene Dunkelheit, worüber man bei den bisherigen katoptrischen Werkzeugen klagt;
- γ) sind von den Schwierigkeiten und Fehlern befreit, die eine genaue Zusammenstellung der beiden Spiegel verursacht;
- δ) da alle Strahlen hier schief auffallen, so werden sie (wie bekannt) nicht nur vollständiger, sondern auch regelmäſsiger zurückgeworsen, da ja selbst Flächen, die bei senkrecht auffallenden Strahlen gar keine Spiegelung zeigen, spiegeln, sobald sie schief gehalten werden.

Bei der elliptischen Form erhalten überdiess

- ε) die durch das Ocular angesehenen Bilder einen viel höheren Grad von Vollkommenheit, da sie von den Fehlern der Kugelabweichung frei sind.
- Die Mikroskope aber werden wegen der größeren Entfernung des Objecttisches vom Tubus eine noch viel bequemere Beleuchtung als selbst jene von Amici verstatten.
- η) Spiegelfernröhre endlich, nach diesem Princip erbaut, müssen an Lichtstärke sowohl als an Präcision des Bildes die Teleskope Newton's, Gregory's und Cassegrain's weit übertreffen; und es ist in der That zu bewundern, dass man es auch bei Anwendung des Paraboloïds zu Brenn - oder Beleuchtungsspiegeln

ż

1

bisher noch unterlies, eine andere als die Scheitelparthie zu benutzen.

7) Nachdem der Verfasser die Gründe angegeben, warum er beim Fernrohre eine beträchtlich höhere Vervollkommnung, namentlich eine bedeutend stärkere Vergrößerung des Bildes, als eben jetzt schon durch Herschel's und Ross's Riesenteleskope geleistet worden ist, kaum mehr für möglich erachte, beklagt er, wie uns däucht, sehr mit Recht, dass hinsichtlich auf das Mikroskop (von dessen Vervollkommnung sich doch die Naturkunde, die Heilkunst und mehrere andere Wissenschaften die wichtigsten Dienste versprechen können), nicht einmal dasjenige geleistet worden sey, was man füglich schon auf dem bisherigen Standpunkte der Wissenschaft zu leisten vermocht hätte. spricht nun den sehr billigen Wunsch aus, dass man, nachdem wir bereits so viele mit Königlicher Munificenz errichtete und mit den kostbarsten Instrumenten ausgerüstete Tempel Uraniens haben, endlich auch ein mikroskopisches Observatorium mit einem Riesenmikroskope erbauen möge. Nach seinem Vorschlage wäre hiezu nichts weiteres erforderlich als ein einstöckiges Gebäude von etwa 40° Länge, und nöthigenfalls selbst nur 5° Breite; in dessen erstem gegen Süden gelegenen ebenerdigen Zimmer sich der Objectivtisch befände, versehen mit allen möglichen Beleuchtungsapparaten für durchscheinende sowohl als dunkle Gegenstände (bei welcher Gelegenheit der Verf. erinnert, dass er ein Mittel kenne, das Sonnenlicht mit Absonderung fast all seiner Wärmestrahlen zu concentriren). mittelbar über diesem befindlichen Zimmer des ersten Stokkes wäre der einzige unter einem Winkel von 45° schief gestellte Spiegel, der etwa 20 Mal vergrößern würde, wenn er eine Brennweite von 2º hätte, wobei er etwa 2' lang und 14" breit seyn könnte. Das Licht von den Objecten fiele durch ein hinreichend großes Loch in dem Fussboden auf diesen Spiegel, und würde in einer nahezu horizontalen Richtung in den anstossenden finsteren Gang geworfen, an dessen Ende es durch einen Oculareinsatz von etwa

1000 facher Vergrößerung aufgefangen, dem Auge den Gegenstand in einer 20000 fachen linearen Vergrößerung darstellen würde. Ein solches Riesenmikroskop würde nun nebst den schon No. 6 erwähnten noch folgende Vortheile gewähren:

a) Den zu betrachtenden Objecten könnte jeder nur immer beliebige Grad der Beleuchtung durch Sonnenoder Hydrooxygengas-Licht ertheilt werden.

β) Darum, und wegen ihrer im Vergleiche zur Entfernung vom Spiegel aufserordentlichen Kleinheit, würden sie ein sehr helles und vollkommen scharf begränztes physisches Bild dem Ocular darbieten.

- γ) Auch wäre das Gesichtsfeld hier ein viel weiteres, und es würden somit kleine sich bewegende Körper, wie Infusorien, sich nicht gleich wieder der Beobachtung entziehen; ja es könnten selbst größere Körper, z. B. Glieder des menschlichen Leibes, in ihren organischen Veränderungen mikroskopisch beobachtet werden, woraus sich vielleicht gar manche Aufschlüsse über die Natur gewisser Krankheiten, und Mittel zu ihrer Diagnose sowohl als Heilung ergeben würden u. s. w.
- 8) Ein Apparat, um jede noch so geringe Abweichung eines Lichtstrahls von seiner Bahn auf das Genaueste zu messen. 1) Die Sache beruht auf dem sehr einfachen Gedanken, dass ein Lichtstrahl QT (Fig. 9, Taf. I), der auf eine spiegelnde Cylindersläche so auffällt, dass er sie in T entweder genau oder doch nahezu berührt, durch die geringste Ablenkung in seiner Richtung QM von derselben Fläche dergestalt reslectirt wird, dass seine neue Richtung Mm mit der ersten einen vielfältig größeren Winkel mo  $T = \omega$  bildet, als der ursprüngliche Ablenkungswinkel  $TQM = \varrho$  war. Ist nämlich die Entsernung QT = a, der Halbmesser CT = r, so findet sich,  $\varrho$  und  $\omega$  in Secunden ausgedrückt:

<sup>1)</sup> In der letzten der "drei Abhandlungen aus dem Gebiete der Wellenlehre u. s. w. Prag 1846."

$$\omega = 648000 - \left[2 \cdot arc \cdot \sin\left(\cos \cdot \varrho - \frac{a}{r} \sin \varrho\right) + \varrho\right]$$

und wenn man cos o vernachlässigen kann:

$$\omega = 2 \, arc. \, cos \left(1 - 0,0000048481 \, \frac{a \, \varrho}{r}\right) - 1.$$

Also z. B. wenn  $a = 50^{\circ}$ ,  $r = 0^{\circ}$ ,5 und der Winkel  $\rho$  nur 0,001 Sec. beträgt, so ist  $\omega = 1294$  Sec., d. h. 129400 Mal so groß als  $\rho$ . Und wenn dieser Strahl von da auf einen zweiten spiegelnden Cylinder von derselben Größe fiele, wo aber a nur = 12" wäre, so erhielte man einen Ablenkungswinkel, der o schon mehr als 22 Millionen Mal überträfe. Doppler wählt nun zu seinem Messapparat in der That zwei Cylinder A und B (Fig. 10, Taf. I) von 1 Zoll Durchmesser, beide in Nuthen beweglich, deren die eine aa auf den Strahl QT, dessen Ablenkung gemessen werden soll, nahezu senkrecht, die andere  $b\beta$  nahezu ihm gleichlaufend ist. Erst stellt man A so weit zurück, dass es vom Strahle noch nicht berührt wird, zieht den Cylinder B in seiner Nuthe gegen  $\beta$  zurück, und giebt der Diopter O eine solche Lage, dass der von B irgendwo in G reflectirte Strahl GH durch sie gesehen wird; worauf man den Cylinder A mittelst einer Stell- und Mikrometerschraube dem Strahle QT wieder so sehr nähert, als es nur möglich ist, ohne eine Ablenkung desselben zu bewirken. In dieser Stellung nun lässt man beide Cylinder, bis jene den Strahl QT aus seiner Lage verrückende Ursache eingewirkt, und ihn aus QT in QM versetzt hat. So klein auch der Winkel TQM seyn mag, wird doch der Winkel QRL groß genug seyn, um ihn zu messen, und rückwärts aus ihm den ersteren zu berechnen.

- 9) Endlich beschreibt Doppler 1) ein Photometer oder einen Apparat zur Messung der Lichtintensitäten, von dem er in der Folge einen höchst wichtigen Gebrauch macht. Diess Instrument besteht aus einer matt schwarzen Platte aus Blech oder sonstigem Material ab (Fig. 11) von etwa 8 bis 12" Länge und etwa 8" Breite mit einer Querwand
  - 1) In den "Beiträgen zur Fixsternkunde. Prag 1846. S. 5 u. ff."

bei b, deren veränderliche Breite cd so verkürzt werden kann, bis der Beobachter, der das mit einer Handhabe bei h nach unten zu, und bei a durch eine sattelähnliche Vertiefung zur Aufnahme des Gesichtsvorsprungs versehene Instrument vor sich nimmt, einen entfernten Gegenstand mit beiden Augen zu sehen beginnt, und demnach mit jedem einzeln nur die Hälfte des ganzen Gesichtsfeldes übersieht. In o und o' sind Dioptern mit veränderlichen, doch genau messbaren Aperturen angebracht. Zu diesem Zwecke schlägt Doppler vor, diese Oeffnungen nicht kreisrund, sondern rechteckig einzurichten, etwa indem man zwei über einander liegende feine Doppelplättchen so anbringt, dass sie sich mittelst Mikrometerschrauben nähern und entfernen lassen, und eine begueme Ablesung der Seiten des Rechfecks gestatten. Bei Gegenständen, die mit freien Augen gar nicht mehr sichtbar sind, wird man statt blosser Dioptern zwei möglichst gleiche Fernröhre anzubringen haben.

Diess Werkzeug nun dient zur Messung der Lichtintensitäten zweier Objecte, deren das Eine durch das Eine, das andere gleichzeitig durch das andere Auge gesehen werden kann, wenn man die Aperturen so lange ändert, bis beide Objecte einen ganz gleichen Eindruck auf das Auge machen, wo dann begreislich aus der Verschiedenheit der dazu nöthigen Aperturen auf die verschiedene Intensität des Lichts der Objecte geschlossen werden kann. Wie man sich zu helsen habe, wenn die Empfindlichkeit der Augen für das Licht ungleich ist, muß man bei dem Verschiebst nachlesen. 1)

1) Nebst den hier aufgezählten hat Doppler's fruchtbares Talent noch mehrere andere Maschinen und Apparate erdacht, die theils schon in der VVirklichkeit ausgeführt, ihre Brauchbarkeit erprobten, theils in Modellen oder nur in Beschreibungen dem Gutachten der Prager K. Gesellschaft der VVissensch. vorgelegt wurden, ohne dem größeren Publico bisher noch bekannt geworden zu seyn. Ich will nur einige hievon nennen. Ein Gesichtswinkelmesser (Ommato-gonio-meter) misst mit der größeren Schnelligkeit den Gesichtswinkel, unter welchem sich ein Paar Objecte unserem Auge dargeboten haben; eine Kniehebel- und eine Hebluden-Presse von eigenthümlichen Baue; davon die erste be-

- II. Zur Akustik, Optik und allgemeinen Wellenlehre.
- 1) Die sehr einleuchtende Wahrheit der allgemeinen Wellenlehre, auf welche Doppler zuerst ausmerksam machte 1), dass nämlich die Einwirkung, die ein in Wellenbewegung begriffenes Mittel, auf einen diese Wellen auffangenden Gegenstand ausübt, eine Veränderung erfahren müsse, wenn dieser Gegenstand selbst, oder das Mittel oder das die Wellen erregende Object ihre gegenseitige Stellung mit einer Geschwindigkeit ändern, die nicht ganz unbeträchtlich ist im Vergleiche zu dem bei dieser Wellenbewegung stattfindenden Geschwindigkeiten, — ist zu viel umfassend und zu fruchtbar in ihren Anwendungen, als dass sie durch das Wenige, was Doppler darüber in jener Abhandlung, oder in seinen Bemerkungen dazu 2) gesagt, hätte erschöpft werden können. Wieder nur einige besondere Fälle also jetzt zunächst in Beziehung auf den Schall, betrachtet Doppler unter der Ueberschrift: Methode, die Geschwindigkeit, mit der die Luftmolekel beim Schalle schwingen, zu bestimmen. 3) Eine Locomotive Q fährt auf geradliniger Bahn von B über A gegen C (Fig. 12, An dem Orte A, wo die Maschine bereits eine **T**af. I). gleichförmige Geschwindigkeit = a erreicht hat, steht ein Beobachter, der aufmerkt, an welcher Stelle O der Ton eines mit der Maschine selbst forteilenden Toninstruments einen ganz gleichen Eindruck auf sein Ohr macht, wie der Ton eines in A aufgestellten, das jenem ganz gleich tönt.

reits im Großen ausgeführt in einer Fabrik den gehegten Erwartungen bestens entspricht; ein Instrument zur Construction der Eisenbahncurven; ein Mikroskop, bei welchem der Gegenstand, so nahe er auch der stärkeren Vergrößerung wegen an das Objectivglas herangerückt werde, dennoch von oben herab so intensiv, als man nur immer wünscht, beleuchtet werden kann; u. a.

- 1) In der Abhandlung: "Ueber das farbige Licht u. s. w."
- 2) In diesen Annalen, Bd. LXVIII, S. 1 bis 35.
- 3) In der ersten v. d. "drei Abh. a. d. Gebiete der Wellenlehre u. s. w."

Bezeichnen wir durch V die Geschwindigkeit, welche die durch das Instrument in Schwingung versetzten Lufttheilchen in der zur Einheit angenommenen Entfernung von demselben im Punkte ihrer ursprünglichen Ruhelage (wo jene Geschwindigkeit am größten ist) erreichen, und die Entfernung BA durch L, so ist die Intensität des Schalles, den das in B ruhende Instrument in A haben muß,  $I = \mu \frac{V^2}{L^4}$  und die des Instruments in Q, wenn die Entfernung in QA = l, in eben diesem Orte A,  $I' = \mu \frac{(V - a)^2}{L^2}$ , wo  $\mu$  einen constanten Factor bezeichnet. Wenn also I und I' einander gleich sind, findet sich  $V = \frac{aL}{L-l}$ .

Ich übergehe das Uebrige, zumal sich voraussetzen läßt, der Leser werde die Möglichkeit der Lösung auch der letzten Aufgabe in dieser Abhandlung von selbst schon begreifen: auf welche Weise nämlich ein Blinder, der nichts anderes, als die bald steigenden, bald niederfallenden Intensitäten eines in einer Ellipse mit gegebener Geschwindigkeit sich fortbewegenden Toninstruments beobachtet, die Elemente dieser Ellipse zu bestimmen vermöchte. Jedem fällt ein, auf welche ähnliche Aufgabe in der Astronomie diess deute.

- 2) Eine andere, von Doppler zuerst zur Sprache gebrachte 1) Wahrheit lautet, das jeder Wellenstrahl, der in ein rotirendes Medium einfällt, während der Zeit seiner Bewegung durch dasselbe, nebst der bei seinem Ein- und Austritte etwa stattfindenden gewöhnlichen Brechung noch eine eigene Ablenkung erleide, welche zunächst nur in der Rotation des Mediums begründet ist, und um so bedeutender wird,
  - a) je größer die Winkelgeschwindigkeit dieser Rotation,

<sup>1)</sup> In der Abhandlung: "Ueber eine bei jeder Rotation des Fortpflanzungsmittels eintretende Ablenkung der Licht- und Schallstrahlen u. s. w. Prag 1844."

- b) je länger der Weg, welchen der Strahl in dem Medio durchläuft, und
- c) je geringer die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Strahles in diesem Medio ist.

Doppler nennt diese Ablenkung die rotatorische, und es ist offenbar, dass der Ablenkungswinkel  $\varrho$ , wenn die Länge des Weges in dem Mittel in Meilen =d, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit darin gleichfalls in Meilen =a, und die Umdrehungszeit des Mediums in Secunden =t ist:

$$\varrho = \frac{1296000}{t} \cdot \frac{d}{a}$$

sey.

3) Ist der in Rede stehende Wellenstrahl von einer so zusammengesetzten Natur, wie das Licht, d. h. besteht er aus Strahlen, die eine verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, so begreift man leicht, ') dass diese rotatorische Ablenkung auch eine Zerstreuung jener verschiedenartigen Strahlen zur Folge haben müsse. Es ist nämlich, wenn  $\alpha$  und  $\alpha'$  die beziehungsweisen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zweier sich durch dasselbe Mittel bewegenden Strahlen sind, der Unterschied ihrer Ablenkungswinkel oder die Dispersion  $P = \frac{1296000}{t} \left(\frac{\alpha - \alpha'}{\alpha \alpha'}\right) d$ .

Doppler bemerkt, dass durch blosse rotatorische Ablenkung zuweilen sogar eine Reslexion in sich selbst; in anderen Fällen eine Dispersion nach allen Richtungen hervorgebracht werden könne; dass parallele Strahlen nach ihrem Austritte durch blosse rotatorische Brechung divergent werden, dass endlich selbst Interferenzphänomene zum Vorschein kommen können, u. m. A.

- 4) Besonders wichtig ist die Anwendung, die Doppler von diesen Lehren zu einer entscheidenden Prüfung der neueren Undulationslehre beibringt. Es seyen etliche, etwa fünf gläserne und eben so viele spiegelmetallene Cylinder von ungefähr 2" Durchmesser so zusammengestellt, das ein homogener Lichtstrahl, den man in möglichst cen-
- 1) S. d. zweite der schon erwähnten "drei Abhandlungen v. s. w."

traler Richtung auf den ersten gläsernen Cylinder leitet, bei ruhendem Mechanismus nach seinem Austritte möglichst tangentiell auf einem nicht allzu nahen fixen Metallcylinder auffällt, von welchem reflectirt, er den zweiten Glascylinder abermals möglichst diametral trifft u. s. w. Hipter dem letzten Spiegelcylinder befinde sich eine Diopter, die so fixirt wird, dass bei unbewegtem Mechanismus das Auge den Lichtstrahl wahrnimmt. Setzt man hierauf die Glascylinder in Bewegung, so muss, wenn diese auch noch lange nicht so schnell ist, als die zu einem ähnlichen Zwecke von Hrn. Dr. Ballot ') verlangte, der Strahl verschwinden, und eine andere Stellung für die Diopter aufgesucht Aus dieser Ortsveränderung der Diopter lässt sich nun auf die bei dem Strahle stattgefundene rotatorische Brechung schließen. Und stellt man solche Versuche mit den verschiedenfarbigen Lichtstrahlen an, so muß es sich zeigen, ob diesen eine ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit zukomme, wie es die neue Undulationslehre will, oder nicht.

5) Noch eine bisher unbeachtet gebliebene Veränderung in den Wellenstrahlen muss nach Doppler's gewiß begründeter Bemerkung eintreten, unmittelbar an der Stelle, wo zwei Fortpslanzungsmedien, selbst zwei ganz gleichartige, aneinandergränzen, oder wo auch nur Ein solches Medium an einen Körper mit restectirender Oberstäche gränzt, so oft sich beide in einer relativen Bewegung (von hinlänglicher Geschwindigkeit) gegen einander besinden. Diese Veränderung, wiesern sie (was der gewöhnlichste Fall seyn muss) auch auf die Richtung des Strahles sich erstreckt, und bald in einer Brechung, bald in einer völligen Restlexion desselben besteht, nennt Doppler die motorische Brechung oder Restexion; begnügt sich jedoch 2) nur die einfachsten hier möglichen Fälle in Betracht zu ziehen, indem

<sup>1)</sup> In diesen Annalen, Bd. 66, S. 321.

<sup>2)</sup> In der letzten der "drei Abhandlungen a. d. Gebiete der Wellenlehre u. s. w."

dem er das Medium, aus dem der Wellenstrahl herkommt, als ruhend, und den angränzenden Körper, der entweder ein gleichartiges Medium oder ein reflectirender ist, in einer bloss geradlinigen Bewegung annimmt. Hier nun glaubt er beim Schalle, wo es geständlich nur longitudinale Schwingungen giebt, mit aller Zuversicht behaupten zu dürfen, dass ein Schallstrahl, der aus einer ruhenden Luftschicht an eine bewegte (sey es auch übrigens völlig gleichartige), in senkrechter Richtung anlangt, hier nicht in derselben, sondern in derjenigen Richtung fortschreiten werde, welche die aus seiner bisherigen Geschwindigkeit und der des neuen Mediums hervorgehende Resultante angiebt. Unter dieser Geschwindigkeit des Schallstrahles will er jedoch hier nicht seine Fortpflanzungs- sondern seine Schwingungsgeschwindiakeit. nämlich diejenige verstanden wissen, welche die-Luftmolecule in ihren anfänglichen Ruhelagen haben. — Fällt aber der Schallstrahl auf eine reflectirende Obersläche, so wird in ähnlicher Weise behauptet, dass seine Reflexion nicht in sich selbst, sondern in derjenigen Richtung erfolgen werde, welche wir durch Zusammensetzung seiner entgegengesetzten Bewegung mit der des reflectirenden Kör-Doppler trägt auf Versuche an, durch pers erhalten. welche diess Alles auf einer Eisenbahn erprobt werden könne, und meint, dass wir auf diese Art auch einen Aufschluss auf die Molecularbewegung der Lufttheilchen, wohl gar auf ihren Abstand von einander, gewönnen. motorische Ablenkungen, meint er, müssen auch bei dem Lichte stattfinden; obgleich er das wegen der eigenthümlichen Ansicht, welche so manche Vertheidiger der Undulationstheorie über die Lateralschwingungen des Lichts aufgestellt haben, nicht mit gleicher Zuversicht zu behaupten wagt. Um aber hierüber zu einer Entscheidung, und dadurch auch zu klareren Begriffen über die Natur des Lichts zu gelangen, verweist er auf den Weg der Beobachtung; und es ist in der That kaum zu bezweifeln, dass durch den I., 8) beschriebenen Apparat ein Mittel dargeboten sey,

das Vorhandenseyn einer motorischen Ablenkung beim Lichte, wäre sie auch noch so gering, wahrzunehmen ').

- 6) Wenn wir unter der Optik, wie es ihr Name sogar erheischt, nicht eine blosse Lehre vom Lichte, sondern auch vom Sehen selbst verstehen, so gehört auch folgende Entdeckung Doppler's 2) recht eigentlich zur Optik. Gegenstand, dessen auf die in unserem Auge befindliche Netzhaut entworfenes Bild so klein ausfällt, dass es nur eine einzige ihrer Papillen einnimmt, wird eben deshalb von uns als etwas Einfaches, daran wir keine Mehrheit der Theile, und darum auch keine Umgränzung und Gestalt unterscheiden, wahrgenommen. Zu dieser Entdeckung (welche ganz analog mit einer anderen Beobachtung ist, nach der auch unser Tastsinn an eine ähnliche Gränze gewiesen ist: indem wir nur dann das Gefühl von zwei auf uns einwirkenden Gegenständen erlangen, wenn zwei verschiedene Papillen unserer Gefühlsnerven gleichzeitig angegriffen werden) gelangte Doppler durch eine sehr einfache Vergleichung. Es war ihm nämlich von der einen Seite bekannt, dass man den kleinsten Gesichtswinkel, unter dem unser Auge ein Object nur noch als einen untheilbaren Punkt erblickt, auf ungefähr 40 Sec. schätze; und von der anderen Seite wusste er, dass der Durchmesser einer Ner-
  - 1) In einer noch ungedruckten Abhandlung, die jedoch schon am 18. Juni 1846 in einer Sitzung der physikalisch-mathematischen Section der Prager Gesellschaft der VVissenschaften vorgelesen wurde, hat Doppler auch schon die Erfolge betrachtet, welche zum Vorschein kommen, wenn zwar die Quelle der VVellenbewegung und der Beobachter ruhen, aber das Fortpflanzungsmittel sich bewegt, oder auch das gerade Gegentheil statthat. Offenbar sind diess Voraussetzungen, welche nicht nur beim Schalle wenn er vom VVinde fortgetragen wird, ingleichen bei den VVellenbewegungen des Wassers und anderen tropfbaren Flüssigkeiten gar ost vorkommen; sondern die auch beim Lichte im VVeltraume, wenn einzelne Parthien des Aethers ost mit namhaster Geschwindigkeit zich fortbewegen, eintreten müssen. Die gesundenen Ergebnisse sind äusserst merkwürdig, und erklären manche bisher schon wahrgenommene Erscheinung.

<sup>2)</sup> In den "Beiträgen zur Fixsternkunde."

venpapille der Retina nur etwa volot Par. Zoll betrage. Indem er nun berechnete wie groß der Bogen sey, den zwei aus dem Mittelpunkte der Krystalllinse unter einem Winkel von 40 Sec. gezogene Halbmesser an der Retina einschließen, fand sich der eben erwähnte Durchmesser einer Papille.

7) Diese rein physikalische Entdeckung veranlasst Doppler zu sagen, dass die jodirte Daguerre'sche Platte eine beträchtlich größere Empfindlichkeit für das Licht äußere, als unser menschliches Auge; womit er freilich nichts Anderes meint, als dass diese Platte Lichteindrücke aufnehme von Gegenständen, die, von der Platte aus betrachtet, sich unter einem bedeutend kleineren Gesichtswinkel als 40 Sec. sind, darstellen müssten. Er schließt dieß, weil die feinen Quecksilberkügelchen, welche die Einwirkung des Lichts auf der Platte niederschlägt, einen viel kleineren Durchmesser als x non Zoll haben '). Dieser Umstand nun lässt sich, wie Doppler zeigt, zur Vervollkommnung unserer Sehkunst, namentlich zur Beobachtung solcher Objecte benutzen, die ihrer Entfernung wegen unter einem Gesichtswinkel <40" erscheinen. Richten wir nämlich auf einen solchen Gegenstand ein Fernrohr, und schieben an der Stelle, wo sich das Bild des Objects erzeugt, eine jodirte Silberplatte ein, so wird sich auf dieser ein aus kleinen Quecksilberkügelchen zusammengesetztes Bild jenes Gegenstandes Und da diese Kügelchen eine sehr starke Beleuchtung vertragen und ein sehr starkes Reslexionsvermögen besitzen, so wird es möglich seyn mit einem guten Mi-

<sup>1)</sup> Ich erlaube mir zu bemerken, dass neuere Versuche, die Hr. Corda in Gegenwart Mehrer angestellt hat, dasjenige, was Doppler über diesen Gegenstand a. a. O., S. 18, sagt, näher dahin berichtigt haben, dass die größten, in dem dunkeln Theile eines Daguerrotyp-Bildes besindlichen Quecksilberkügelchen bereits bei einer 1½ maligen Vergrößerung wahrgenommen werden, dass es dagegen in den mattweißen Parthien des Bildes auch so kleine giebt, dass erst eine 690 malige Vergrößerung sie als untheilbare Punkte erblicken läst. Versuchte Messungen gaben sür die größten den Durchmesser von 0,000080, für die kleinsten aber kaum 0,000015 Par. Zoll.

kroskop diess Bild noch wahrzunehmen, ja seiner Größe nach zu messen, wenn der Gesichtswinkel desselben auch bedeutend <40" ist. Gewährt z. B. das Objectivglas des Fernrohrs für sich allein auch nur eine 14 malige, das Mikroskop aber eine 1200 malige Vergrößerung, so wird der Gegenstand noch gesehen und gemessen werden können, wenn der Gesichtswinkel auch nur Tog Sec. beträgt.

- 8) Wie bei dem Schalle (in II., 1)) lehrt Doppler uns auch beim Lichte die Geschwindigkeit, mit der die Aethertheilchen in unserer Nähe schwingen, berechnen; nämlich durch die Veränderung in der Intensität des Lichts, welches derselbe leuchtende Gegenstand, z. B. ein Stern, uns zusendet, wenn wir bei ziemlich gleicher Entfernung einmal uns ihm entgegen, einmal uns von ihm wegbewegen mit einer Geschwindigkeit, welche mit der zu berechnenden in einigen Vergleich kommt. Zur Messung der beiden Lichtintensitäten bedient man sich des I., 9) beschriebenen Apparats, und wählt absichtlich Sterne, deren Licht sehr schwach und dem Erlöschen nahe ist; wo sich erwarten lässt, dass der Geschwindigkeitsunterschied in der Bewegung unserer Erde zu oder ab (etwa 9 Meilen in der Sec.) eine nicht unbeträchtliche Veränderung in der Intensität erzeugen werde. Je nachdem nun die Hypothese der longitudinalen oder jene der lateralen Schwingungen die wahre ist, wird sich entweder in den Quadraturen oder in der Conjunction und Opposition der stärkste Lichtunterschied ergeben; und man wird also nebst der gesuchten Schwingungsgeschwindigkeit des Lichts
- 9) auch in Erfahrung bringen, welche von jenen beiden Hypothesen die richtige sey.
- 10) Aus der bekannten Schwingungsgeschwindigkeit endlich wird sich nach einer bekannten Formel auch die Größe der Excursion der Aethermolecule bestimmen lassen.

### III. Zur optischen Astronomie.

Diese Benennung erlaubt sich Doppler demjenigen Theile der Astronomie zu geben, zu dessen Kenntniss uns bloss durch Anwendung der ehedem nicht beachteten optischen Lehrsätze ein Weg gebahnt wird. Wie umfangsreich
dieser Theil mit der Zeit zu werden Hoffnung giebt, und
wie viele bisher für unmöglich gehaltene Entdeckungen
über die Natur, Größe und Entfernung der Himmelskörper durch die Mittel, auf deren Gebrauch uns Doppler
nur bisher ausmerksam gemacht hat, in Aussicht gestellt werden, ist in der That überraschend.

- 1) Bloss der Gedanke der rotatorischen Ablenkung eines Lichtstrahls 1), wie vielfältig lässt er sich nicht zur Erweiterung unserer Himmelskunde benutzen!
  - a) Bei den Bedeckungen der Fixsterne durch die Planeten, besonders durch Jupiter, muß durch die Atmosphäre derselben eine bald größere, bald geringere rotatorische Ablenkung bewirkt werden, die bei dem letztgenannten wohl bis auf 26 Raumsecunden anwachsen dürfte, somit auch der Beobachtung zugänglich seyn, und durch ihre Größe aus einen Rückschluß auf die Größe und Rotationsgeschwindigkeit seiner Atmosphäre erlauben wird.
  - b) Eine ähnliche Ablenkung muss bei den Versinsterungen der Monde durch ihre Hauptplaneten stattsinden, und kann, z. B. bei dem vierten Jupitermonde, einen Unterschied von einer halben Minute Zeit in seinem Verschwinden oder Wiedererscheinen zur Folge haben.
  - c) Die Frage, ob das Zodiacallicht nur ein Theil der Sonnenatmosphäre sey, wird sich entscheiden lassen, wenn wir beobachten, ob der Distanzunterschied zweier Sterne, davon bald nur der Eine, bald Beide außerhalb dieses Lichtes erscheinen, in angemessener Weise sich ändere oder nicht.
  - d) Bei den Beobachtungen der Fixsterne und Planeten durch den Schweif eines Kometen, zumal um die Zeit seines Periheliums, muß sich eine große Ablenkung zeigen; bei dem im J. 1843 mußte sie 

    Grad betragen.

<sup>1)</sup> S. d. Abh. "Ueber eine bei jeder Rotation eintretende Ablenkung n. s. w."

- e) Auch die höchst schwierige Frage, ob ein gegebener Nebelsteck eine rotatorische Bewegung habe, und von welcher Winkelgeschwindigkeit sie sey, wird sich, wie der Verf. zeigt, durch die Beobachtung der eigenthümlichen Ablenkung, welche das Licht eines nahen Fixsternes durch ihn erleidet, zuweilen beantworten lassen.
- f) Auch die Höhe unserer Erdatmosphäre ließe sich durch Vergleichung der rotatorischen Ablenkung am Horizont und im Zenith bestimmen u. m. A.
- 2) Aus der von ihm zuerst aufgestellten rotatorischen Ablenkung der Wellen wagt es, obgleich nur schüchtern, Doppler ') das Aberrationsphänomen zu erklären, wenn anders vorausgesetzt werden darf, das eine solche Ablenkung beim Lichte stattfinde.
- 3) Ein Problem, zu dessen Lösung wir bis jetzt gar keine Aussicht gehabt, war unstreitig die Bestimmung der Entfernungen und der wahren, ja auch nur der sogenannten scheinbaren Größen, d. h. der Gesichtswinkel, auch nur der nächsten, geschweige denn der entferntesten Fixsterne. Unser Gelehrte eröffnet uns einen doppelten Weg zu diesem nie gehofften Ziele. Der Eine brauchbar in dem fast von allen Anhängern der Undulationstheorie vorausgesetzten Falle, dass in freiem Aether gar keine Absorption des Lichts statt habe, der andere, sofern das Gegentheil gilt. Beide beruhen jedoch auf einer im Anfange unvermeidlichen Voraussetzung, dass der große Unterschied, den wir in dem Lichtglanze der Fixsterne gewahren, nur von ihrer verschiedenen Entfernung oder Größe, keineswegs aber von einer wesentlichen Verschiedenheit der Leuchtkraft der Theilchen an ihren Oberflächen selbst herrühre: eine Voraussetzung, die in der That um so annehmbarer ist, je wahrscheinlicher es ist, dass diese Körper alle einen nahezu gleichen Ursprung und ihr Leuchten eine allen gemeinschaftliche Ursache habe.

<sup>1)</sup> Siehe "Drei Abhandlungen aus dem Gebiete der Wellenlehre u. s. w.", S. 27.

- a) Erleidet das Licht bei seinem Fortgange im Weltraume keine Absorption, so vermindert sich die Lichtintensität eines sich uns als ausgedehnt darbietenden Körpers durch keine Entfernung, indem die Leuchtkraft jedes Punktes zwar verkehrt, wie das Quadrat der Entfernung, abnimmt, allein in eben diesem Verhältnisse auch die scheinbare Größe des Körpers abnimmt. Ist er uns aber schon so weit entrückt, daß er bloß als ein unausgedehnter Punkt erscheint, d. h. (II., 6)) ist sein Gesichtswinkel kleiner als 40" geworden: dann muß seine Lichtintensität nur eben im verkehrten quadratischen Verhältnisse seiner Entfernung abnehmen.
  - $\alpha$ ) Vergleichen wir nun mit dem I., 9) beschriebenen Intensitätsmesser zwei Sterne, deren Gesichtswinkel  $\varphi$  und  $\varphi' < 40''$  sind, und sind die Ocularaperturen, bei denen uns beide von gleicher Intensität erscheinen, p und p', so muß

$$\varphi:\varphi'=p':p$$

seyn. Wir werden somit durch wiederholte Anwendung dieses Verfahrens in den Stand gesetzt, nach und nach die Gesichtswinkel aller Sterne wenigstens im Verhältnisse unter einander kennen zu lernen, und würden somit diese auch in ihrem Bogenmaaße bestimmen können, wenn wir das Bogenmaaß nur eines einzigen derselben, z. B. des Sirius, erführen.

β) Um zu diesem Ziele zu gelangen, hat der Verf. den sinnreichen Einfall, mit einer oder auch mit beiden Dioptern des Photometers eine Röhre von wenigstens 10' Länge zu verbinden, welche an ihrem vorderen Ende mit einer metallenen Platte geschlossen ist, in der nur eine sehr kleine kreisrunde Oeffnung von etwa Einem Duodecimalpunkte angebracht ist. Richtet man diesen Apparat mit Einer seiner Röhren nach der Sonne, so übersieht man nur einen so kleinen Theil ihrer Scheibe, dass dieser ganz das Aussehen eines strahlenden Sternes hat; und beliebigensalle auch von diesen Strahlen befreit werden kann, wenn man die Oeffnung mit venetianischem Terpenthin ausfüllt. Verschafft man sich jetzt noch eine Lichtquelle, die sich bei Tag und bei Nacht in ganz gleicher Weise erzeugen läßt, und vergleicht man diese Lichtquelle einmal mit der Sonne, ein andermal mit einem Sterne, z. B. Sirius, so hat man, wenn die Gesichtswinkel bei Sonne und Sirius  $\varphi$  und  $\varphi'$ , die Aperturen p und p' sind; der Gesichtswinkel bei der Lichtquelle  $\varphi_i$  und die Apertur, um sie der Sonne gleich zu machen,  $p_i$ , um sie dem Sirius gleich zu machen,  $p_{ii}$  ist:

$$\varphi_{\iota}: \varphi = p : p_{\iota} \\
\varphi_{\iota}: \varphi' = p' : p_{\iota\iota}$$

und somit:

$$\varphi' = \frac{p p_{ii}}{p_i p'} \cdot \varphi.$$

Da man nun  $\varphi$  aus der bekannten Länge der Röhre und dem Durchmesser der Oeffnung berechnen kann, so findet sich der Gesichtswinkel des Sirius, und dadurch auch der eines jeden anderen Sternes.

- $\gamma$ ) Um nun zu einer Bestimmung der absoluten Entferfernungen zu gelangen, erinnert der Vers. '), dass wir (nach II., 8)) wenigstens bei sehr vielen Sternen im Stande sind zu bestimmen, mit welcher Geschwindigkeit =v'' ihr Licht in der Nähe unseres Auges schwinge. Wissen wir also von einem solchen Sterne zugleich, dass er sich zu gewissen Zeiten mit einer bekannten Geschwindigkeit, welche das eine Mal =a, das andere Mal =a' ist, gegen uns bewege, und beobachten wir die Veränderung, welche durch diese Bewegungen in seiner Lichtintensität entsteht, indem wir die Aperturen, die ihn in gleichem Lichte zeigen, p und p' messen, so findet sich, wenn seine in beiden Fällen nicht merklich unterschiedene Entsernung L heist:
- 1) Beiträge zur Fixsternkunde, S. 26.

$$L = \frac{a'p' - ap}{(p-p')v''}.$$

Ich gestehe offen, dass mir diese Methode, L zu berechnen, von einer sehr beschränkten Anwendbarkeit scheint, weil wir doch nur in den seltensten Fällen die Geschwindigkeiten a und a' zu bestimmen im Stande seyn dürften. Haben wir übrigens L, so ist es freilich leicht, aus L und dem Gesichtswinkel  $\varphi$  die absolute Größe des Sterns, d. h. den Durchmesser  $D = L \varphi$  zu berechnen.

b) Glücklicherweise ist aber die hier zu Grunde liegende Voraussetzung, dass sich das Licht durch den ganzen Weltraum hin ungeschwächt verbreite, selbst nicht sehr wahrscheinlich, und der entgegengesetzte Fall, wenn eine Absorption, und zwar eine in gleichen Weiten ziemlich gleiche Absorption besteht, bietet ein Mittel von viel allgemeinerer Anwendung dar, die verschiedenen Entfernungen der Sterne gerade aus der verschiedenen, bei ihnen stattgefundenen Lichtschwächung selbst zu bestimmen. In diesem Falle giebt nämlich die in (a, a) vorgeschriebene Methode den Gesichtswinkel ø stets etwas kleiner an, als er in Wirklichkeit ist, und der Unterschied zwischen dem wahren  $=\psi$  und dem nach dieser Art berechneten  $= \varphi$  ist um so größer, je entfernter der Stern Legen wir aber die uns irgend woher schon bekannte Entfernung eines der nächsten Fixsterne als Einheit zur Messung anderer Entfernungen zu Grunde, und bezeichnen wir den Theil des Lichts, der auf jenem der Einheit gleichen Wege absorbirt wird, durch  $\mu$ , so dass der übrigbleibende Theil  $1-\mu$  ist, so bleibt auf einem Wege, der à Mal so lang ist, nur der Theil  $(1-\mu)^{\lambda}$ , und es besteht die Gleichung:

 $\varphi = (1 - \mu)^{\lambda} \cdot \psi.$ 

Besäsen wir also ein Mittel, wodurch sich die wahren Gesichtswinkel  $\psi$  bei allen Sternen, ganz unabhängig davon, ob es eine Absorption des Lichts giebt oder nicht, ausmessen lassen, so könnten wir bloss

dadurch, dass wir  $\varphi$  durch das Photometer bestimmen, die Entsernung  $\lambda$  und dann aus  $\psi$  und  $\lambda$  auch die Durchmesser aller Sterne berechnen, wenn wir nur erst noch  $\mu$  durch jenen einen, dessen Entsernung zur Einheit angenommen wird, vermittelst der für ihn stattsindenden Cleichung  $\mu = 1 - \mathcal{P}$  bestimmen

für ihn stattfindenden Gleichung  $\mu = 1 - \frac{\mathcal{G}}{\psi}$  bestimmen.

Ein solches Mittel aber bietet uns Doppler's II., 7) beschriebenes Verfahren dar, durch welches wir uns daguerreotypische Bilder von jedem beliebigen Sterne verschaffen können, die — wenn sie auch wegen der Umdrehung der Erde in die Länge verzogen seyn sollten, durch ihre Breite jedenfalls uns einen leichten Schluss auf den wahren Gesichtswinkel des Sternes gestatten, da eine Lichtabsorption das Bild wohl matter machen, aber nicht seine Dimensionen verändern kann, wenn anders nicht etwa auf der daguerre'schen Platte eine Art Irradiation, ähnlich der auf der Retina des Auges, stattfindet, was wenigstens noch Niemand beobachtet hat 1).

- 4) Man begreift von selbst, wie sich durch dieses Verfahren auch entscheiden ließe, ob in dem durch den Weltraum verbreiteten Aether eine Lichtschwächung wirklich bestehe oder nicht. Fände sich nämlich für den Gesichtswinkel eines Sternes immer der gleiche Werth, man mag denselben nach 2, a,  $\beta$  oder nach 2, b,  $\beta$  bestimmen, so wäre das Vorhandenseyn des letzteren Falles erwiesen.
- 5) Haben wir einmal nach II., 8) die Geschwindigkeit  $= \mathbf{e}^n$  berechnet, mit der die Aethermolecule bei dem von irgend einem Sterne in unser Auge gelangenden Lichte schwingen, und kennen wir bei diesem Sterne zugleich dessen Entfernung und Größe, oder nur dessen Gesichtswinkel  $\psi$ , so ergiebt sich hieraus auch die Geschwindigkeit  $\mathbf{e}$ ,
  - 1) Mir däucht eine solche Irradiation gleichwohl aus chemischem Grunde sehr wahrscheinlich; doch meine ich, dass es durch Doppler's Photometer möglich seyn sollte auch sie zu bestimmen und in Rechnung zu bringen.

mit der die Aethermolecule eben dieses Lichtes in der Entfernung = 1 von ihrer Lichtquelle schwingen, weil  $v = \frac{v''}{\psi}$  ist. Zeigte es sich, dass dieses v in der That für alle Himmelskörper einen gleichen Werth hat, so wäre die Rechtmäsigkeit der gleich im Anfange No. 3 gemachten Voraussetzung einer gleichen Leuchtkraft der oberstächlichen Theilchen bei allen Sternen factisch erwiesen. Stellte sich aber ein Unterschied heraus, so erachtet man leicht, wie dieser zur Correction der ohne seine Berücksichtigung gefundenen Werthe von L und D benutzt werden könnte, und Anlass zu einer Menge neuer Untersuchungen gäbe.

Und so wäre denn jetzt vollauf zu thun für alle Physiker und Astronomen! Jedem, der Musse hat, wäre Gelegenheit geboten zu sehr verdienstlicher Beschäftigung, zu Versuchen und Beobachtungen, die, wie immer sie ausfallen mögen, die Wissenschaft fördern, und deshalb auch einer dankbaren Anerkennung entgegen sehen dürften. Was Dopplern selbst belangt, so fühle ich mich schließlich verpflichtet zu bemerken, dass er gar nicht zu Denjenigen gehört, welche sich von dem Erfolge ihrer Erfindungen allzu sanguinische Hoffnungen machen, dass er die Einwürfe und die Schwierigkeiten, die der Ausführung seiner Vorschläge entgegenstehen, größtentheils sehr wohl kenne, auch in den Abhandlungen ihrer erwähnt und manche auf sehr befriedigende Art gehoben hat, wovon ich begreislicherweise, um nicht weitläufig zu werden, hier nichts mittheilen konnte.

# IV. Ueber das goldhaltige Glas; con Heinrich Rose.

Wir verdanken Splittgerber 1) eine Reihe von interessanten Versuchen über die merkwürdige Eigenschaft des weißen goldhaltigen Glases, beim Anwärmen, oder bei der Temperatur des anfangenden schwachen Glühens schön rubinroth zu werden, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Er fand, daß der Erfolg nicht nur beim Zutritt der Luft, sondern auch eben so gut in Sauerstoffgas wie in Wasserstoffgas vor sich geht, und selbst auch in verschlossenen Tiegeln in Sand, Kohlenstaub oder in Zinnoxyd gepackt stattfindet. Erhitzt man das rothe Goldglas stärker, so wird es leberbraun, und undurchsichtig oder wenigstens minder durchsichtig.

Es gelang Splittgerber das rothe Glas nur auf die Weise wieder farblos zu erhalten, dass er es in kleinen Stückchen vor dem Sauerstoffgebläse schmolz. Dieses farblos gewordene Glas konnte er wiederum durch neues Anwärmen rubinroth färben.

Ich kann die Resultate dieser Versuche durch eigene bestätigen, welche ich mit einem farblosen Goldglase angestellt habe, das auf der dem Grafen Schaffgotsch gehörigen Josephinen-Hütte bei Warmbrunn in Schlesien bereitet worden war, und das ich der Gefälligkeit des Hrn. Pohl, des Directors dieser Hütte verdanke. Es hatte eine nur etwas abweichende Zusammensetzung wie die des Glases, dessen sich Splittgerber bedient hatte. Es enhielt kein Zinnoxyd. Bei seiner Bereitung waren die Materialien in folgendem Verhältnisse angewandt worden:

46 Pfund Quarz

12 - Borax

12 - Salpeter

1 - Mennige

1 - weifses Arsenik.

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen, Bd. 61, S. 144.

Das Ganze war mit einer Auflösung von 8 Ducaten in Königswasser befeuchtet und darauf geschmolzen worden.

Das Glas wurde rubinroth nicht nur, wenn es in der atmosphärischen Luft, sondern auch in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas und Kohlensäuregas erhitzt wurde. Die Versuche wurden auf die Weise angestellt, dass das farblose Glas, in Röhren von schwer schmelzbarem Glase gelegt, zwischen Kohlen stark erwärmt wurde, während ich die genannten Gasarten darüber leitete. Wurde Wasserstoffgas angewandt, so wurde das Glas nur schwach röthlich und grau gefärbt, offenbar wohl dadurch, dass das Bleioxyd in demselben reducirt wurde.

Wurde das rothe Glas einer größeren Hitze ausgesetzt, bei welcher es anfing etwas weich zu werden, so wurde es an diesen Stellen leberfarben. Es gelang mir dieß auf die Weise am besten, daß ich das Glas einer Weingeistflamme aussetzte, durch welche ein Strom von Sauerstoffgas geleitet wurde.

Der Flamme des Knallgasgebläses ausgesetzt, schmolz das rothe Glas zu farblosen Tropfen, wie diess auch schon Splittgerber bemerkt hat. Es gelang mir indessen nicht, wie ihm, diesem farblosen Glase durch Erwärmen die rubinrothe Farbe wieder mitzutheilen.

Splittgerber ist der Meinung, dass das farblose Goldglas ein Silicat des Goldoxyds enthält, das beim Erhitzen in Goldoxydul verwandelt wird, durch dessen stark tingirende Kraft, selbst bei einer geringen Menge, eine dunkle Farbe hervorgebracht werden kann. Er äußert diese Meinung, ohne einen besonderen Werth auf sie zu legen, und ohne sie durch einen quantitativen Versuch zu unterstützen, der bei der äußerst geringen Menge des Goldes im Glase in keinem Falle auch ein entscheidendes Resultat hätte geben können.

Da wir das Goldoxyd weder auf nassem Wege, noch weniger auf trocknem Wege mit Säuren verbinden können 1),

Von allen Sauerstoffsäuren löst die Essigsäure das Goldoxyd in der größten Menge auf; aber auch in dieser Auflösung ist das Goldoxyd selve lose mit der Säure verbunden.

und wir eigentlich gar keine salzartige Verbindungen des selben weder in Auflösungen noch in fester Form kenne, so ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass es ein Silicat de Goldoxyds gebe, zumal eins, das bei einer sehr hohen Temperatur sich erst bildet.

Wenn aber wirklich ein solches in dem farblosen Goldglase existiren sollte, so sieht man nicht den Grund ein, warum dasselbe bei einer weit niedrigeren Temperatur, als zu seiner Erzeugung nothwendig ist, Sauerstoff verlieren und sich in Goldoxydul verwandeln sollte, und zwar selbst in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas.

Andererseits wissen wir jetzt, dass das Goldoxydul, welches eine Base ist, in seinen Verbindungen sich beständiger als das Oxyd verhält. Wir wissen, dass der Purpur des Cassius, der, nach Berzelius neueren Ansichten, eine Doppelverbindung von zinnsaurem Zinnoxydul und zinnsaurem Goldoxydul ist 1), eine sehr hohe Temperatur ertragen kann.

Es scheint mir daher weit natürlicher, in dem farblosen Goldglase ein Silicat des Goldoxyduls anzunehmen, das wie der Purpur des Cassius in Verbindung mit anderen Silicaten eine hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen kann, und diese zu seiner Bildung erfordert. Wird ein solches neutrale, oder vielleicht auch saure farblose Silicat von Neuem erwärmt, und zwar bei einer Temperatur, die weit niedriger ist, als die, bei welcher es erzeugt worden ist, so scheidet sich ein Theil des Goldoxyduls aus. Dieses sich ausgeschiedene Goldoxydul ist es, welches in kleiner Menge eine große Menge Krystallglas schön dunkel rubinroth zu färben im Stande ist.

Diese Ansicht scheint mir besonders durch die Analogien unterstützt zu werden, welche das Goldglas mit dem Glase des Kupferoxyduls hat.

Gold - und Kupferoxydul haben nicht nur eine gleiche atomistische Zusammensetzung, sondern auch viel Aehnlichkeit in den Eigenschaften.

<sup>)</sup> Jahresbericht, No. 25, S. 192.

Bekanntlich bereitet man in den Glashütten vermittelst des Kupferoxyduls ein Glas von einer ähnlichen rubinrothen Farbe, wie sie das aufgewärmte Goldglas besitzt. Dieses Glas ist wie das Goldglas nach dem Schmelzen farblos, und bekommt wie dieses die rothe Farbe durch's Aufwärmen. Diess geschieht nicht vermittelst einer Reduction des etwa im Glase enthaltenen Kupferoxyds zu Oxydul, denn das farblose Glas wird auch durch's Erwärmen roth, wenn es von beiden Seiten mit farblosen Krystallglas überzogen ist; eine Erscheinung, auf welche mich Hr. Pohl aufmerksam machte. Auch erhält das farblose Glas, wenn es lange in einem Strome von Sauerstoffgas bei einer stark erhöhten Temperatur erhitzt wird, bei welcher es aber noch nicht schmilzt oder stark erweicht, eine grüne Farbe, die von Kupferoxyd herrührt. In Kohlensäuregas dagegen wird es roth, und zwar theils durchsichtig roth, theils emailartig und undurchsichtig. Durch einen Strom von Wasserstoffgas wird das Kupfer im Glase reducirt, aber zugleich auch das darin in größerer Menge enthaltene Bleioxyd, so wie das darin befindliche Zinnoxyd.

Wir sehen also, dass das Silicat von Kupferoxydul farblos ist, und durch eine geringere Temperatur als die ist, bei welcher es sich gebildet hat, roth werden kann. Dieses Rothwerden rührt offenbar davon her, dass ein Theil des Kupferoxyduls sich durch's Erwärmen ausscheidet, und obgleich nur eine geringe Menge desselben frei wird, so kann es wegen seiner stark färbenden Krast eine große Menge von Glas intensiv färben, ohne dass dasselbe seine Durchsichtigkeit verliert, wenn seine Quantität nicht zu bedeutend und die Erhitzung nicht zu stark gewesen ist, in welchen Fällen es emailartig wird.

Jeder, der mit Löthrohrversuchen sich beschäftigt, weiß, daß ähnliche Erscheinungen sich zeigen, wenn man geringe Mengen von Kupferoxyd sowohl in Borax als auch in Phosphorsalz auflöst, und die Gläser im Reductionsfeuer behandelt. Beide Gläser sind, wenn in der inneren Flamme das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt worden ist, vollkom-

men farblos, und werden erst roth unter der Abkühlung gewöhnlich beim Gestehen, also bei einer niedrigeren Temperatur als die ist, bei welcher sie sich gebildet haben. Bei einem sehr geringen Kupfergehalt wird die farblose Phosphorsalzperle beim Gestehen oft durchsichtig rubinroth.

Dass gewisse Oxyde, wenn sie durch Schmelzen in Flüssen aufgelöst worden sind, und mit diesen gleichsam neutrale oder saure Salze bilden, durch erneutes Erwärmen bei einer Temperatur, die weit niedriger ist, als die, bei welcher sie sich aufgelöst haben, zum Theil sich wieder aus der Auflösung ausscheiden, ist eine bei Löthrohruntersuchungen sehr gewöhnlich vorkommende Erscheinung. Sie zeigt sich besonders, wenn man jene Oxyde in Borax aufgelöst hat, und das Glas bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist. Wenn man das klare Glas durch sehr kurzes wiederholtes Anblasen wieder erwärmt, wodurch es aber nicht schmelzen darf, so wird es trübe und emailartig, auch oft gefärbt; durch sehr langes Blasen kann es wieder klar werden. Berzelius hat für diese Erscheinung den Kunstausdruck, dass ein Glas unklar geflattert werden kann, eingeführt.

Man kann diese Erscheinung vielleicht mit der vergleichen, dass die Auflösungen mehrerer neutraler Metalloxydsalze durch's Kochen einen Theil des Oxyds ausscheiden. Aber beide Erscheinungen haben in sofern eine nur entfernte Aehnlichkeit, als die theilweise Ausscheidung des Oxyds im letzteren Falle durch die Gegenwart des Wassers bedingt wird, das als Base auftritt und eine schwächere Base ausscheidet.

Wenn man das Rothwerden des farblosen Gold- und Kupferoxydulglases beim Erwärmen von einer theilweisen Ausscheidung des Oxyduls herleitet, so kann man die Frage aufwerfen, warum das Glas beim Erwärmen nicht die Durchsichtigkeit verliert, da das ausgeschiedene Oxydul in einem nicht aufgelösten Zustand im Glase enthalten seyn muß. Aber die Menge desselben ist so gering, daß dadurch allen rothen Lichtstrahlen der Durchgang nicht gesperrt wird.

Achnliche Erscheinungen finden wir bei wäserigen Auflösungen. Sehr kleine Mengen von suspendirtem Schwefelblei oder Schwefeleisen können Flüssigkeiten stark braun oder grün färben, ohne sie undurchsichtig zu machen, weil die Menge des ausgeschiedenen Schwefelmetalls äußerst gering ist, aber doch in dieser geringen Menge eine große färbende Kraft hat.

Wenn das durch Anwärmen roth gewordene Goldglas einer noch stärkeren Hitze ausgesetzt wird, bei welcher es aber noch nicht schmilzt, sondern nur weich wird, so wird es, wie oben angeführt wurde, leberbraun und undurchsichtig. Es rührt dies offenbar davon her, das das durch's Anwärmen frei gewordene Goldoxydul sich zu Metall reducirt, was bei dem an Kieselsäure gebundenen Oxydul selbst bei der Schmelzhitze nicht stattfinden kann.

V. Untersuchung einiger Mineralien, welche tantalsäure-ähnliche Metallsäuren enthalten; von Th. Scheerer in Christiania.

Obgleich die Untersuchung der nachfolgenden Mineralien, besonders in Betreff der darin enthaltenen Metallsäuren, noch nicht beendigt ist, habe ich mich gleichwohl entschlossen, von dem bereits Ermittelten eine vorläufige Mittheilung zu machen, da ich voraussehe, dass mich andere Arbeiten während längerer Zeit abhalten werden, diese Untersuchung wieder aufzunehmen. Die von mir untersuchten, hierher gehörigen Mineralien sind: Eukolit (neue Species), Wöhlerit, Euxenit, Polykras, niob-pelopsaures Uran-Manganoxydul und krystallisirtes Uranpecherz. In allen diesen Mineralien kommen Metallsäuren vor, welche mir so große Aehnlichkeit mit der von Heinrich Rose entdeckten Niobsäure und Pelopsäure zu besitzen scheinen, das ich nicht daran zweise, das spätere Untersuchungen.

diese Aehnlichkeit bis zur vollkommenen Identität steigen werden. Die Trennung jener Säuren von einander, welche in den genannten Mineralien stets zusammen auftretes, ist mir bisher nicht gelungen; das chemische Verhalten ihres Gemenges gab sich mir besonders in folgenden Punkten ab ein charakteristisches zu erkennen.

- 1) Das Hydrat dieser Metallsäuren, sowohl im feuchten als getrockneten Zustande, ist rein weiß, und verindert diese Farbe nicht, wenn es längere Zeit mit Ammonium-Sulfhydrat in Berührung gelassen wird.
- 2) Beim Glühen des getrockneten Hydrats zeigt sich die bekannte Lichterscheinung, und die wasserfreien Säuren bleiben als porcellanartige Masse zurück. Dies ist wenigstens der Fall, wenn das Hydrat aus einer Lösung erhalten wurde, in welcher die Metallsäuren an Alkali gebunden waren. Wurde das Hydrat dagegen durch Auswaschen der schwefelsauren Metallsäuren mittelst ammoniakhaltigen Wassers dargestellt, so erhält man eine mehr oder weniger lockere oder doch nicht porcellanartige Masse.
- 3) Durch Erhitzen bis zum schwachen Glühen nehmen die Metallsäuren eine intensiv citrongelbe Farbe an, welche nach dem Erkalten wieder verschwindet.
- 4) Die geglühten Metallsäuren werden weder von Schwefelsäure, Salzsäure noch Salpetersäure gelöst, leicht und vollständig dagegen von rauchender Flussäure. Durch Eindampfen der flussauren Auflösung erhält man, wenn es bei möglichst niedriger Temperatur geschah, eine farblose glasartige, bei höherer Temperatur dagegen eine weisse porcellanartige oder auch matte, erdige Masse. Steigert man die Erhitzung bis zum Glühen, so entweicht Flussäure aus jeder dieser Massen; aus der glasartigen anscheinend am Die hierbei zurückbleibenden Metallsäuren nehmen in höherer Temperatur niemals eine so intensiv gelbe Farbe an, wie die durch Glühen des Hydrats erhaltenen, was aller Wahrscheinlichkeit nach daher rührt, dass die in Flussäure gelöst gewesenen Säuren nach der Erhitzung in einem poröseren Zustande zurückbleiben, als diels bei ienem andern der Fall ist.

- 5) Das während längerer Zeit ausgewaschene feuchte Hydrat wird sowohl von Salzsäure als von Schwefelsäure nur unvollständig gelöst.
- 6) Durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali (worin sich die Metallsäuren vollständig auflösen) erhält man nach dem Erkalten eine weiße nicht krystallinische Salzmasse, bei deren Behandlung mit heißem Wasser die Metallsäuren, an Schwefelsäure gebunden, als weiße schleimige Masse zurückbleiben. In der abfiltrirten Solution entsteht weder durch Verdünnen mit Wasser, noch durch Kochen ein Niederschlag. Wäscht man die schwefelsauren Metallsäuren mit Wasser aus, so büßen sie hierbei einen großen Theil ihres Schwefelsäuregehalts ein; vollständig geschieht dieß aber erst durch Ammoniak oder durch Trocknen und Glühen.
- 7) In einer größeren Quantität concentrirter Schwefelsäure sind die feuchten schwefelsauren Metallsäuren vollständig löslich.
- 8) Wird das feuchte Hydrat mit Zink und Salzsäure auf die bekannte Weise behandelt, so erhält man keine blaue Lösung, aber die Flocken des Hydrats nehmen eine blaue Farbe an, die nach einiger Zeit so dunkel wird, dass sie fast schwarz erscheint. Ebenso verhalten sich die schwefelsauren Metallsäuren. Wendet man bei diesen Versuchen verdünnte Schwefelsäure oder ein Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure anstatt der Salzsäure an, so bildet sich eine smalteblaue Auflösung.
- 9) Schmelzt man die Metallsäuren mit kohlensaurem Natron zusammen und behandelt die Masse mit Wasser, so löst sich von dem metallsauren Natron desto weniger auf, je weniger Wasser man anwendet, je concentrirter also die Solution des im Ueberschusse zugesetzten kohlensauren Natrons ist. Aber auch durch sehr viel Wasser wird nur ein Theil des metallsauren Natrons gelöst.
- 10) Werden die Metallsäuren mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, und wird darauf die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so erhält man eine klare

Auslösung, sowohl wenn eine geringere als wenn eine größere Menge Wasser angewendet wurde.

- 11) Fügt man Salzsäure im Ueberschuss zur Auslösung des metallsauren Alkali, so wird ein Theil der Säure als Hydrat niedergeschlagen, ein anderer Theil zur opalisirenden Flüssigkeit gelöst.
- 12) In dieser Flüssigkeit bringt Galläpfeltinktur einen dunkel orangefarbenen Niederschlag hervor. Dieselbe Farbe nimmt das feuchte Hydrat oder das feuchte schwefelsaure Salz an, wenn es mit Galläpfeltinktur übergossen wird.
- 13) Durch Zusammenschmelzen der Metallsäuren mit Kieselerde und kohlensaurem Alkali, und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser erhält man eine Flüssigkeit, welche, obwohl sie Kieselerde und Metallsäuren gelöst enthält, bei ihrer Uebersättigung mit Salzsäure durchaus keinen Niederschlag absetzt. Wird darauf aber Ammoniak im Uebermaass hinzugefügt, so entsteht ein sehr beträchtlicher gelatinöser Niederschlag, aus einem Gemenge von den Hydraten der Kieselerde und der Metallsäuren bestehend. Die Gegenwart der Kieselerde verhindert also hier die Ausscheidung der Metallsäuren durch Salzsäure.
- 14) Vor dem Löthrohre zeigt das Gemenge der Metallsäuren ein Verhalten, welches dem eines Gemenges von Niobsäure und Pelopsäure sehr nahe kommt. Die kleinen Abweichungen, welche hierbei stattfinden, führe ich nicht an, weil ich Grund zu vermuthen habe, das die von mir dargestellten Säuren nicht vollkommen frei von fremden Stoffen waren. Diesem Umstande messe ich es unter anderem bei, das ich die braune Farbe der gesättigten reducirten Phosphorsalzperle nicht blos auf Kohle, sondern auch auf Platindraht erhielt ').

Der Complex der angeführten Eigenschaften wird meine oben ausgesprochene Behauptung rechtfertigen, das die

Diese charakteristische Reaction kann sehr leicht übersehen werden, wenn man nicht eine sehr beträchtliche Menge der Säuren in Phosphorsalz gelöst hat, oder wenn die Reduction nicht lange genug fortgesetzt wird.

betreffenden Metallsäuren sich sehr ähnlich einem aus Niob säure und Pelopsäure bestehenden Gemenge verhalten. — Ich gehe nun zu den einzelnen, von mir untersuchten Mineralien über, in welchen diese Metallsäuren vorkommen.

#### l) Eukolit und Wöhlerit.

Mit dem Namen Eukolit habe ich ein als accessorischen Gemengtheil des norwegischen Zirkonsyenits vorkommendes Mineral belegt, dessen äußere Charaktere von mir bereits früher (s. Pogg. Ann., Bd. 61, S. 222) beschrieben worden sind. Ich nannte dasselbe damals »brauner Wöhlerit, « weil es sowohl durch jene Charaktere als durch seine qualitative Zusammensetzung dem Wöhlerit sehr nahe gestellt wird. Meine zu gleicher Zeit ausgesprochene Vermuthung, dass es vielleicht ein Wöhlerit sey, in welchem der größte Theil der Zirkonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist, hat sich in so weit bestätigt, als das Mineral in der That weit mehr Eisenoxyd und beträchtlich weniger Zirkonerde als der Wöhlerit enthält '). Die quantitative Analyse hat jedoch ergeben, dass die anderen Hauptbestandtheile beider Mineralien, nämlich Kieselerde, Kalkerde und Natron, im Eukolit in ganz anderen stöchiometrischen Verhältnissen auftreten, als im Wöhlerit. Das Resultat einer Zerlegung, welche auf ganz ähnliche Weise ausgeführt wurde wie beim Wöhlerit (s. Pogg. Ann., Bd. 59, S. 327), war Die Bestandtheile des Wöhlerit sind zur Verfolgendes. gleichung daneben angeführt.

 Aus diesem Grunde gab ich dem Mineral den Namen Eukolit. Dasselbe begnügte sich nämlich gewissermaßen, da es ihm an Zirkonerde fehlte, mit Eisenoxyd.

	Eukolit.	<b>V</b> Völderit.
Kieselsäure	47,85	30,62
Metallsäuren } Zirkonerde	14,05	29,64 (15,17 <del>Z</del> r)
Eisenoxyd	8,24	2,12
Kalkerde	12,06	26,19
Ceroxydul	2,98	_
Natron	12,31	7,78
Manganoxydul	1,94	1,55
Talkerde	Spur	0,40
Wasser	0,94	0,24
	100,37	98,54.

Dass im Wöhlerit gar kein Ceroxydul vorkomme, halte ich nicht für ausgemacht; eine kleine Quantität desselben könnte ich früher möglicherweise übersehen haben. — Bei meiner ersten Untersuchung des Wöhlerit (l. c. S. 327) hielt ich das in diesem Minerale vorkommende Gemenge von Metallsäuren für Tantalsäure, später, nachdem mir eine kurze vorläufige Mittheilung der H. Rose'schen Entdeckung der Niobsäure zugekommen war, glaubte ich diese Säure darin zu erkennen. Nach der Publication von Heinrich Rose's Untersuchungen über das Pelopium habe ich mich aber davon überzeugt, dass beide jene Annahmen nicht richtig waren. Dieser Irrthum dürfte darin Entschuldigung finden, dass man der Tantalsäure früher Eigenschaften zuschrieb, welche theils der Niobsäure, theils der Pelopsäure zukommen, und dass man, wie ich bereits erwähnt habe, in Bezug auf das Verhalten dieser Metallsäuren in der reducirten Phosphorsalzperle leicht getäuscht werden kann.

#### 2) Euxenit.

Im 50. Bande von Pogg. Ann., S. 149, habe ich die vorläufige Untersuchung eines Minerals von Jölster in Bergenhuus-Amt mitgetheilt, dem ich den Namen Euxenit beilegte. Später bemühte ich mich vergeblich eine größere Quantität desselben zur Analyse zu erhalten, und es war

mir daher sehr willkommen, als ich in einem mir vor etwa zwei Jahren aus der Gegend von Tvedestrand als Yttro-Tantalit zugekommenen Minerale ein dem Euxenit nahe verwandtes Mineral erkannte. In Farbe, Glanz, Härte, Strich und Bruch stimmt es mit dem Euxenit von Jölster vollkommen überein. Sein spec. Gewicht ist dagegen etwas höher, nämlich 4,73 bis 4,76, während ich das des Euxenit früher zu 4,60 bestimmte. Dieser Unterschied dürfte jedoch, besonders bei Mineralien dieser Art, nur unerheblich seyn. Auch in ihrem Verhalten vor dem Löthrohre zeigen beide Mineralien viel Uebereinstimmendes. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

	Mineral v. Tvedestrand.	Euxenit v. Jölster.
Titansäure Metallsäuren	1) 53,64	57,60
Yttererde	28,97	25,09
Uranoxydul	7,58	6,34
Ceroxydul	2,91	3,14
Eisenoxydul	2,60	_
Kalkerde		2,47
Talkerde		0,29
Wasser	4,04	3,97
	99,74	98,90.

Die Gesammtmenge der Titansäure und anderen Metallsäuren in beiden Mineralien weichen zwar nicht ganz unbedeutend von einander ab; allein dieser Umstand ist wohl nicht hinreichend in Betreff der sonst so vielfach ausgesprochenen Aehnlichkeit, ja fast Identität, Zweifel zu erwecken. Diese Differenz kann, außer in verschiedenen relativen Quantitäten der betreffenden Säuren unter einander, theils in der Unvollkommenheit der von mir angewendeten analytischen Methoden, theils auch in dem Umstande

<sup>1)</sup> Obgleich mir eine scharse Trennung der Titansäure von den andern Metallsäuren nicht geglückt ist, so vermag ich doch mit Gewisheit anzugeben, dass die erst genannte Säure im Euxenit von Tvedestrand in bei weitem überwiegender Menge austritt.

liegen, dass von beiden Mineralien nur kleine Quantitäten zur Untersuchung angewendet werden konnten. Ich nehme daher keinen Anstand, das Mineral von Tvedestrand mit dem Euxenit von Jölster in eine Species zu vereinigen. Am erst genannten Orte findet sich der Euxenit zum Theil in Krystallen, in rothbraunem Orthoklas eingewachsen. Von der Form dieser Krystalle wird sogleich die Rede seyn.

#### 3) Polykras.

Die früher, sowohl in Pogg. Ann., Bd. 62, S. 429, als in der Gäa norwegica, Heft 2, S. 330, von mir angegebene qualitative Zusammensetzung dieses Minerals: Titansäure, Tantalsäure, Zirkonerde, Yttererde, Eisenoxydul, Uranoxydul (oder Oxyd) und Ceroxydul ist dahin zu verändern, dass Niobsäure, und Pelopsäure anstatt Tantalsäure zu setzen ist.

Polykras und Euxenit besitzen sehr ähnliche Krystallformen. Beide krystallisiren nach dem rhombischen Systeme, und zwar in Säulen von nahe 140°, zugespitzt durch eine Pyramide, deren stumpfe Scheitelkanten etwa 152° betragen. Ein größerer Euxenitkrystall, welchen ich besitze, zeigt die Combination:

 $P. \infty P. \infty \tilde{P} \infty . m \tilde{P} \infty$  (wahrscheinlich  $2 \tilde{P} \infty$ ).

An den Polykraskrystallen pflegen außerdem noch andere Flächen vorzukommen, besonders  $\infty$   $\bar{P}$   $\infty$ , zuweilen auch  $\bar{P}_3$ . In Farbe, Strich, Härte, Glanz und spec. Gewicht stimmen beide Mineralien weniger vollkommen mit einander überein. Während das spec. Gewicht des Euxenit 4,60 bis 4,76 gefunden wurde, beträgt das des Polykras 5,09 bis 5,12. Zu diesen Verschiedenheiten kommt der Gehalt des Polykras an Zirkonerde, von welchem Bestandtheile ich im Euxenit keine Spur auffinden konnte. Gleichwohl bedingen diese Differenzen wohl kaum einen größeren Unterschied, als solcher durch das quantitativ verschiedene Auftreten isomorpher Stoffe bedingt wird.

Krystallform und Zusammensetzung des Euxenit und Po-

lykras stellen beide Species dem Niobit (Columbit) und Samarskit zur Seite. Bei letzterem beträgt, nach G. Rose, Dana und Auerbach, der stumpfe Winkel ihrer rhombischen Säule 135° bis 136°, und beim Niobit die stumpfe Scheitelkante der Pyramide 150°. Folgendes Schema giebt eine Uebersicht über die wesentlichsten Bestandtheile dieser vier Mineralien, welchen, wenn auch nicht völlig identische, doch jedenfalls chemische Formeln zukommen, die keine verschiedene Krystallform bedingen.

	Säuren.	Basen.
Niobit	Ñb , Ёе	Ėе, М́п
Samarskit		Fe, Ü(Ü?), Ÿ
Euxenit	Τ̈́i , Ν̈́b , P̈́e	Ý, Ů
	Τ̈́i , Ν̈́b , P̈́e	Är, Y, U (Ü?) Fe

Die von Heinrich Rose vermuthete Isomorphie der Nb und Pn mit Ti scheint in diesen Verhältnissen einen neuen Stützpunkt zu finden.

### 4) Niob-pelopsaures Uran-Manganoxydul.

Dieses äußerst seltenen Minerals, welches ich im Jahre 1844 auf dem Gebirgsrücken Strömsheien bei Valle in Sätersdalen fand, habe ich bereits in einem Reiseberichte in dem Nyt Mag. for Naturvidensk., Bd. 4, S. 412, so wie auch in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung, Jahrg. 4, S. 453, Erwähnung gethan. Eine größere, zu einer genaueren Untersuchung hinreichende Quantität dieses Minerals hat sich bis jetzt leider nicht auffinden lassen, und ich muss mich daher einstweilen mit der kurzen Mittheilung begnügen, dass es die angeführten Bestandtheile enthält. Dass es mit Gustav Rose's Samarskit (Uranotantal) zu einer Species vereinigt werden könne, scheint mir sowohl in Bezug auf die Zusammensetzung als auf die äußere Beschaffenheit beider Mineralien zweifelhaft zu seyn. Zusammen mit dem niob-pelopsauren Uran-Manganoxydul findet sich stets das folgende Mineral.

#### 5) Krystallisirtes Uranpechers.

Dasselbe sieht dem vorerwähnten Minerale so ähnlich. dass ich es lange Zeit damit verwechselte, bis mich die chemische Untersuchung von der Verschiedenheit beider belehrte. Diese eigenthümliche Art des Uranpecherzes kommt stets in mehr oder weniger krystallinisch ausgebildeten Körnern vor, welche zuweilen die Größe einer Erbse besitzen. In Farbe, Glanz und Bruch ist es von dem vorigen fast nicht zu unterscheiden. Erst nachdem ich mich durch die chemische Untersuchung von dem Unterschiede beider Mineralien überzeugt hatte, glaubte ich zu bemerken, dass das Uranpecherz eine mehr rein schwarze Farbe und einen etwas ebneren Bruch besitze. Das spec. Gewicht desselben ist 6,71, und seine Zusammensetzung fand ich durch die Analyse einer nur 0,718 Grm. betragenden Quantität, wie folgt:

Grünes Uranoxyd	76,6
Bleioxyd Metallsäuren	15,6
Kieselerde )	•
Manganoxydul (oder Oxyd?)	1,0
Wasser	4,1
Verlust und Gebirgsart	2,7
-	100,0,

Ob die Metallsäuren als wesentliche Bestandtheile dieses Minerals zu betrachten seyen, will ich dahingestellt seyn lassen. Es wäre möglich, dass ihre Anwesenheit nur von einer Einmengung des vorgedachten Minerals herrühre. In den 15,6 Proc. Bleioxyd, Metallsäuren und Kieselerde bildete das Bleioxyd die größte, die Kieselerde die geringste Menge. Das niob-pelopsaure Uran-Manganoxydul enthält keine Spur von Bleioxyd.

Die hervorstechendste Eigenthümlichkeit dieses Uranpecherzes scheint mir in seiner krystallinischen Entwicklung zu bestehen. Ich fand einige vollständig und scharf ausgebildete Krystalle desselben, welche man leicht als reguläre Octaëder mit untergeordneten Hexaëderslächen erkennt. — Beide erwähnten uranhaltigen Mineralien, von denen das letzte weniger selten vorkommt als das erste, sind
sehr leicht der Verwitterung unterworfen. Ist dieselbe vollständig vor sich gegangen, so zeigt sich das niob-pelopsaure Uran-Manganoxydul in eine blassgelbe, das Uranpecherz in eine hochgelbe erdige Masse umgewandelt. Letztere besteht aus fast reinem Uranoxydhydrat. Zuweilen
sindet man derartig metamorphosirte Krystalle des Uranpecherzes, welche ihre Form vollkommen bewahrt haben.

VI. Chemische Untersuchung'der Quellenabsätze des Alexisbades am Harz; con C. Rammelsberg.

Nachdem insbesondere durch Walchner die Gegenwart von Arsenik in Eisenerzen und eisenhaltigen Quellenwässern dargethan worden '), hat dieser Gegenstand mehrfache Untersuchungen veranlaßt. Allerdings hat schon früher Fischer einen Arsenikgehalt im Stollenwasser von Reichenstein nachgewiesen 2); allein dieser konnte nicht befremden, da dort Arsenikeisen in größerer Menge vorkommt. Rumler gab an, daß der Olivin aus dem Meteoreisen von Atacama und von der Pallas'schen Masse Arsenik enthalte 3). (Ich habe schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß die hellgelben reinen Körner des letzteren beim Erhitzen nichts Flüchtiges geben, daß man hingegen aus den mit einer braunen Kruste bedeckten, und aus den einzelnen Eisentheilchen, welche dem mir überge-

1. !

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. und Pharm., Bd. 61, S. 205. (Ann., Bd. 69. S. 557)

<sup>2)</sup> Poggendorff's Annalen, Bd. 26, S. 554.

<sup>3)</sup> Ebendas., Bd. 49, S. 591.

benen Olivin ') beigemengt waren, ein Sublimat von metallischem Arsenik erhält). In dem Pallaseisen, so wie in mehreren Arten Meteoreisen fand Walchner Arsenik und Kupfer.

Abgesehen von älteren unsicheren Angaben ist Arsenik in Quellen in neuerer Zeit zuerst durch Tripier, Henry und Chevallier, und zwar in einer Quelle bei Algier aufgefunden. Walchner untersuchte die wesentlich aus Eisenoxydhydrat bestehenden Quellenabsätze von Griesbach, Rippoldsau, Teinach, Rothenfels, Cannstadt, Wiesbaden, Schwalbach, Ems, Pyrmont, Lamscheid und des Brohlthals bei Andernach, und fand in allen Kupfer und Arsenik, in den Thermen von Wiesbaden zugleich Antimon. Dieses Metall kommt, nach J. Baur, auch in einem Mineralwasser bei Schlüpfheim im Kanton Luzern vor '). Zinn- und Kupferoxyd hatte Berzelius schon früher im Saidschitzer Bitterwasser entdeckt.

Will<sup>3</sup>) suchte den Metallgehalt einiger Quellen und Quellenabsätze quantitativ zu ermitteln, und indem er das Verhältnis des Eisens zu den Metallen in dem Ocker oder in dem Rückstand von der Verdampfung größerer Mengen Wasser bestimmte, berechnete er mit Hülfe des Eisengehalts im Mineralwasser selbst die Menge des Arseniks etc. in letzterem. Seinen Versuchen zufolge ist das Arsenik als arsenige Säure, das Zinn als Zinnoxydul in den Quellenabsätzen vorhanden.

10,000 Th. Wasser von Rippoldsau enthalten danach:

а	) Josephsquelle.	b) Wenzelquelle.	c) Leopoldsquelle.
Antimonoxyd	0,00016	0,00010	0,00024
Zinnoxydul	0,00025	0,00017	0,00038
Arsenige Säure	0,00600	0,00400	0,00900
Kupferoxyd	0,00104	0,00069	0,00156
Bleioxyd	0,00025	0,00016	0,00037

<sup>1)</sup> Aus dem K. K. Mineralienkabinet in VVien erhalten.

<sup>2)</sup> Jahrb. für pract. Pharm., Bd. 10, S. 3.

<sup>3)</sup> Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 61, S. 192.

Der Ocker der Josephsquelle enthielt 50,59 Proc. Eisenoxyd und 1,134 Proc. jener Metalle (im metallischen Zustande).

Will hat zugleich einige Quellabsätze Wiesbadens geprüft, deren Metallgehalt größtentheils aus Arsenik besteht. Drei Arten lieferten:

	I.	11.	III.
Eisenoxyd	41,32	54,32	5,26
Metall	0,961	1,073	0,17.

Nach Buchner d. J. 1) enthält der Ocker der Kissinger Quellen viel Arsenik, etwas Zinn, aber nur eine zweifelhafte Spur Kupfer, der des Stahlbrunnens von Brückenau viel Kupfer, etwas Zinn, Spuren von Arsenik.

Ich habe neuerlich die Ockerabsätze der beiden Eisenquellen des Selkethals am Harz untersucht, welche zum Theil von mir selbst an Ort und Stelle gesammelt wurden.

#### A. Alexisbad. (Badequelle.)

In Alexisbad fliesst aus einem alten verlassenen Stollen (Schwefelstollen), der im Uebergangsgebirge (Grauwackenschiefer) angesetzt ist, und einen gleich den übrigen Gängen des Harzgeröder Feldes von Ost nach West streichenden und an Schwefelkies reichen Gang durchsetzt, die bekannte Badequelle, deren constante Temperatur man zu 6°.5 R. angiebt. Sie ist zuletzt von Trommsdorff untersucht worden. Der sich reichlich absetzende Ocker ist von hellbrauner Farbe, löst sich in Säuren mit Hinterlassung von etwas Quarzsand auf, und enthält eine nicht näher bestimmte Menge organischer Substanz (Quellsäure Sein Arsenikgehalt ist so groß, daß schon u. s. w.). 1 Gramm, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, im Marshschen Apparate eine starke Reaction hervorbringt. Die im Nachfolgenden angegebene Menge dieses Metalls ist das Mittel von zwei Versuchen, die mit 50 Grm. Ocker angestellt wurden.

<sup>1)</sup> Journal für practische Chemie, Bd. 40, S. 442.

#### 100 Th. dieses Ockers enthalten:

Wasser und organische Substanz	26,33
Quarzsand	6,02
Lösliche Kieselsäure	0,43
Eisenoxyd	65,30
Manganoxyd	0,76
Kalkerde	0,15
Talkerde	0,04
Arsenik	0,958
Kupfer	0,017
Zinn	0,003
•	100,008.

Kocht man diesen Ocker mit Kalilauge, so lässt sich in der alkalischen Flüssigkeit durch Silbersalze, Kupfersalze und Schweselwasserstoff mit großer Leichtigkeit die Gegenwart von Arseniksäure, aber nicht von arseniger Säure nachweisen, was ich hier besonders in Bezug auf die Angabe Will's bemerken möchte.

#### B. Alexisbrunnen. (Trinkquelle.)

Zwischen Alexisbad und Mägdesprung im Selkethale fliest diese Quelle aus dem Uebergangsgebirge, und zwar gleichfalls aus einem alten Stollen (Katharinenstollen), welcher einen Gang, der Spatheisenstein, Quarz und Kalkspath, und an Erzen Bleiglanz und Blende führt, durchsetzt, mit angeblich 9°,15 R. Temperatur hervor. Ihr Ocker unterscheidet sich von dem eben beschriebenen dadurch, dass er mit Säuren eine Gallerte bildet, mithin ein Eisenoxydsililicat enthält. Dabei entwickelt sich zugleich etwas Kohlensäure, welche an Eisenoxydul gebunden ist, dessen Vorhandenseyn die Reagentien darthun. Auch der Mangangehalt dieses Ockers ist um vieles größer, sein Metallgehalt dagegen sehr gering, so dass 300 Grm. erforderlich waren, um eine annähernde quantitative Bestimmung zu erhalten.

#### 1) Nach einer besonderen Eisenprobe = 65,94 Proc.

Wasser und organische Substanz	23,93	24,24
Quarzsand	6,71	7,00 )
Lösliche Kieselsäure	6,91	6,46 \ 13,25
Eisenoxyd	53,88	55,17 55,75
Eisenoxydul	1,68	•
Manganoxyd	6,95	
Kalkerde	0,40	
Talkerde	0,12	
Kohlensäure	1,36	
Arsenik	0,025	
Kupfer und Zinn	0,001	
	101,966.	

## VII. Fortsetzung der Untersuchung des Meteoreisens von Braunau; von N. VV. Fischer 1).

Vorgelesen in der phys. Sect. der schles. Gesellsch. für vaterl. Kultur den 20. October 1847.

Bei der mit Prof. Duflos gemeinschaftlich unternommenen Untersuchung hatten wir uns, wie angegeben, der Feilspäne bedient, welche mir bei meiner Anwesenheit in Braunau von der Masse abzufeilen der H. Oberamtmann Slawkowsky erlaubt hatte; wir konnten daher das Meteor als einen homogenen Körper annehmen. Gegenwärtig durch 1) S. Annalen, im vorigen Heft, S. 475.

die besondere Güte des Abts Dr. Rotter im Besitz eines ganzen Stücks von mehr als 20 Grm. suchte ich zunächst auszumitteln, aus welchen heterogenen Körpern dieses Meteoreisen zusammengesetzt sey, und fand, daß es drei verschiedene Körper enthalte.

Der eine, und der bei weitem vorwaltende, die Hauptmasse, ist aber die Verbindung von Eisen, Nickel und Kobalt mit Spuren der anderen Stoffe, wie wir es als Ergebnis unserer Untersuchung angegeben haben 1).

Ein zweiter, der an vielen einzelnen Stellen in der Hauptmasse eingewachsen vorkommt, und sich sehr deutlich durch Farbe, Bruch, Sprödigkeit und Glanz von derselben unterscheidet, kann durch mechanische Mittel leicht davon getrennt werden.

Ein dritter endlich wird aus dem Meteoreisen als kleine dünne Blättchen, Flitterchen, abgeschieden, wenn Salzsäure so lange darauf einwirkt, als noch eine Auflösung stattfindet <sup>2</sup>).

Das zugleich bei Einwirkung der Säuren abgeschiedene schwarze Pulver, ebenfalls als einen eigenthümlichen Körper anzunehmen, halte ich nicht für begründet, da es vielmehr die einzelnen Bestandtheile der Hauptmasse enthält, welche, als unlöslich in den angewandten Säuren, abgeschieden werden.

Indem ich nun auch von diesen beiden Körpern — dem zweiten und dritten — das Verhältnis ihrer Bestandtheile auszumitteln suchte, musste ich mich bei der äußerst geringen Menge derselben, welche mir zu Gebote stand, großentheils auf das qualitative beschränken.

1)

Doch dürsten manche dieser Stoffe von den zwei andern Körpern herrühren.

<sup>2)</sup> Einen ähnlichen Körper hatte Berzelius in der Meteormasse von Bohumilitz gefunden und als Schüppehen bezeichnet, aber diese waren weiß, körniger, schwerer und ließen sich daher leicht durch Schlämmen von dem zugleich ausgeschiedenen kohligen Pulver trennen (s. Poggend. Annalen, Bd. 27, S. 122 u. f.), was hingegen bei diesen zarten Flitterchen nur zum Theil bewirkt werden kann.

1) Der eingewachsene Körper.

Verdünnte Salzsäure, welche auf die Hauptmasse erst nach einiger Zeit einwirkt, entwickelt, auf diesen Körper gegossen, sofort eine große Menge Schwefelwasserstoffgas - das Wasserstoffgas, welches die Meteormasse, in der nichts von diesem Körper enthalten ist, bei Einwirkung der Salzsäure entwickelt, hat nicht den geringsten Geruch nach Schwefelwasserstoffgas - und löst ihn bis auf einen geringen Rückstand, in ein grauschwarzes Pulver auf. Dieses, auf ein dünnes Platinblech gebracht, entzündet sich schon bei gelindem Erhitzen, wie Zunder glimmend, was sich beim Erglühen des Blechs wiederholt. Das nunmehr bräunlich gefärbte Pulver wurde mit salpetersaurem Natron auf dem Platinblech zusammengeschmolzen und geglüht. Beim Erkalten zeigt das Salz eine gelbe Farbe, löst sich mit dieser Farbe in Wasser auf, welche Auflösung, nachdem sie mit Salpetersäure neutralisirt worden ist - um sowohl das kaustische als das salpetrichtsaure Natron in salpetersaures zu verwandeln — in salpetersaurer Silberoxydlösung einen schönen rothen Niederschlag hervorbringt, der sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak leicht aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch das wechselseitige Neutralisiren, d. h. der salpetersauren Auflösung durch Ammoniak und der ammoniakalischen durch Salpetersäure, wieder mit der schönen rothen Farbe abgeschieden wird 1).

- Die salzsaure Auflösung enthält Eisen und eine geringe Menge Nickel.

Das Verhältniss des in Salzsäure aufgelösten Theils zu dem ungelöst gebliebenen ist in 100 = 97 : 3.

(Ich hatte zur Untersuchung 0,073 Grm., von diesen blieb ungelöst 0,002).

Die Bestandtheile dieses Körpers sind demnach:

Eisen | in 100=78,9 Schwefel | Einfach-Schwefeleisen

1) Von allen Reactionen für Chromsäure scheint mir die angegebene die charakteristischste und sicherste zu seyn, welche zugleich am leichtesten hervorzubringen ist.

31

Nickel Chrom Kohlenstoff.

Von den angewandten 0,073 war das aus der salzsanren Auflösung abgeschiedene Eisenoxyd 0,083, folglich Metall 0,057. Dieses würde, um Einfach-Schwefeleisen zu bilden, 0,033 Schwefel erfordern, das Schwefeleisen würde
also allein 0,090 betragen, also mehr als das Gewicht des
angewandten Körpers. Ein (geringer) Theil des Eisens
muß diesemnach mit Nickel, Kohlenstoff und Chrom in
diesem Körper verbunden seyn. Phosphor habe ich in diesem Körper nicht auffinden können.

2) Die Metallblättchen, Flitterchen.

So leicht es ist, den ersten Körper rein zu erhalten, d. h. durch mechanische Mittel von der Hauptmasse zu trennen, so schwer ist es sich diesen Körper frei von den Stoffen zu verschaffen, welche eben so wie diese Flitterchen bei Einwirkung der Salzsäure auf die Masse als Rückstand bleiben, wie Kohlenstoff, Kieselsäure etc. Zugleich ist die Ausbeute dieses Körpers so gering, dass er mit dem zugleich abgeschiedenen Pulver noch kaum ein Procent der Masse beträgt.

So wie auf diesen Körper die Salzsäure ganz und gar nicht einwirkt, so greift auch die Salpetersäure ihn nur sehr unbedeutend an, in Salpetersalzsäure hingegen ist er unter Mitwirkung der Wärme leicht und bis auf eine sehr geringe Menge Kieselsäure vollständig auflöslich.

Diese Auflösung vollständig zur Trockne verdampft, läst einen Rückstand, der auf der Oberfläche röthlichgelbe glänzende Blättchen bildet, die sich leicht vom Gefässe ablösen; das Darunterliegende ist eine gelblichweisse Masse, die festhaftet. Beide sind im Wasser vollkommen unlöslich — doch geht diese weisse Masse, wenn das Trocknen bei gelinder Wärme stattgefunden, mit dem Wasser durch's Filter; ist sie hingegen scharf getrocknet, so bleibt sie, wie die gelben Blättchen, darauf liegen. Beide Theile des Rückstands sind leicht mit gelber Farbe in Salzsäure auflöslich, und verhalten sich wie basisch phosphorsaures Eisenoxyd.

Auf Platinblech erhitzt, entzündet sich dieser Körper ebenfalls bei gelinder Hitze, wie Zucker glimmend, verliert dabei den Metallglanz und verwandelt sich in ein braunes Pulver, von welchem nunmehr sowohl Salz- als Salpetersäure einen bedeutenden Theil auflöst.

Die Bestandtheile dieses Körpers sind:

(Berzelius fand in den Schüppchen S. a. a. O. S. 131

Eisen	65,977
Phosphor	14,023
Nickel	15,008
Kohlenstoff	1,422
Kiesel	2,007).

Es sind also dieselben Bestandtheile die Berzelius in den Schüppchen des Bohumilitzer Meteoreisens gefunden hat, ob aber das quantitative Verhältnis auch gleich sey, vermochte ich bei der geringen Menge, die ich von diesem Körper hatte, =0,047 Grm., nicht auszumitteln '); das

1) Berzelius konnte zur Darstellung der Schüppchen eine Quantität von 60 Grm. des Meteoreisens anwenden, und hatte 0,777 Grm. erhalten; ich hatte nur etwa 5 Grm. dazu zu verwenden, da mir ein großer Theil meines Vorraths durch folgendes Ereignis verloren ging, welches ich zur VVarnung bier mittheile.

Ich hatte nämlich, um mir eine gehörige Menge dieser Blättchen zu bereiten, meinen ganzen Vorrath der Masse, in Stücke zerschlagen, in eine kleine Flasche - Faraday's Spritzsläschehen - gethan, mit Salzsäure übergossen, und vermittelst eines Pfropfens, in welchem eine lange, enge, in einem stumpfen Winkel gebogene Röhre besestigt war, das Fläschchen verschlossen. Nach 16 stündiger Einwirkung der Säure hielt ich die schwache Flamme einer Weingeistlampe mit einsachem Dochte an den gebogenen Theil dieser Röhre, um zu sehen, ob das entwickelte Wasserstoffgas Arsenik enthielte, als nach kurzer Zeit eine heftige Explosion und das Zerschmettern des Fläschchens etc. erfolgte. Dass unter diesen Umständen, der langen Einwirkung der Salzsäure ungeachtet, das Fläschchen noch mit Knallgas gefüllt war, hat nichts auffallendes, wold aber, dass dieses Gas durch das schwache Erhitzen der Röhre in so kurzer Zeit sich entzündete. Wahrscheinlich ist der Grund dieser Entzündung, dass das entwickelte Wasserstoffgas zugleich, wenn auch nur Spuren, von Schwefel oder Phosphor enthielt. So wie das Fläschehen in Eisen allein habe ich annähernd zu bestimmen vermocht, und dieses war hier nur ungefähr 51 Procent.

Diese beiden Körper, der eingewachsene und die Blättchen, bilden, wenn wir von den anderen Stoffen absehen. einen merkwürdigen Gegensatz, während der erste vorwaltend Schweseleisen, enthält der zweite großentheils Phosphoreisen. Dass der erste nur an einzelnen Stellen und in verhältnismässig großen Massen, der zweite hingegen überall verbreitet vorkommt, und in so zarten Blättchen, dürste vielleicht seine Erklärung in dem verschiedenen Schmelzund Erstarrungspunkt der beiden Körper finden. Das Phosphoreisen scheidet sich schon bei einem Grade des Erkaltens des Meteors aus, bei dem das Schwefeleisen noch flüssig ist, und daher in größerer Menge zusammentreten kann. Wie sehr allgemein aber diese Flitterchen in der Masse verbreitet sind, zeigt sich bei Einwirkung der Salzsäure, denn schon nach sehr kurzer Zeit sieht man sie, besonders beim Schütteln, in der Flüssigkeit schwimmen. Daraus geht zugleich die Zartheit und Leichtigkeit derselben hervor, indem sie, ungeachtet dieser allgemeinen Verbreitung, doch noch nicht ein Procent der Masse betragen, und zwar mit dem zugleich sich abscheidenden kohligen Pulver. In dem Meteoreisen von Bohumilitz betrugen die Schüppchen mit dem Pulver 2,26 und allein 1,3 Procent. (Von 60 Grm. erhielt Berzelius, wie angegeben, 0,777 dieser Schüppchen.)

## VIII. Ueber das Meteoreisen von Braunau; von VV. Haidinger.

(Uebersandt vom Hrn. Verfasser aus den Berichten der Vesammlungen der Freunde der Naturwissenschaften in VVien, den 8. Oct. 1847.)

Durch die Güte der HH. Hofr. Ritter v. Schreibers und Kustos Partsch, welcher letztere selbst dieses Stück

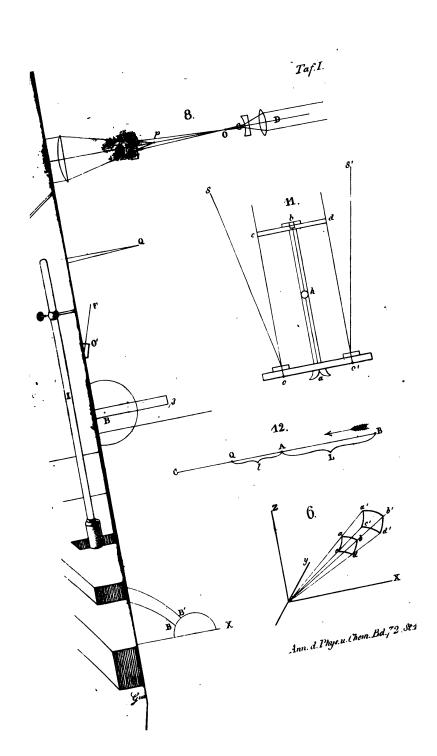
kleinen Splittern zerstob, so konnte ich auch von der angewandten Meteormasse nur eine geringe Menge kleiner Stücke auffinden, die ich zur Darstellung von Flitterchen angewendet habe.

in die Versammlung gebracht hatte, war Hr. Bergrath Haidinger in die angenehme Lage gesetzt, das Meteoreisen von Braunau vorzeigen zu können, welches Hr. Joh. Nep. Rotter. Abt des Benedictinerstifts von Braunau, als Geschenk an das K. K. Hof-Mineralienkabinet gesandt hatte. Hr. Apotheker Beinert zu Charlottenbrunn in Schlesien hat bereits in Poggendorff's Annalen, 1847, Heft 9, S. 170, eine ausführliche Nachricht über den Meteoreisenfall selbst. vom 14. Juli, die treffliche Beobachtung des Herganges durch den K. K. Oberförster Pollak, so wie Abbildungen der Massen bekannt gemacht. Aus der Mittheilung des hochw. Hrn. Prälaten selbst möge noch hier eine Ergänzung beigefügt werden. Es waren zwei Massen, die eine wog 42 Pfund 6 Loth, die zweite 30 Pfund 16 Loth. Die größere wurde in Breslau in Gegenwart mehrer Universitäts-Professoren und Naturforscher in mehre Stücke getheilt, und den Universitäten von Berlin und Breslau, so wie einigen anderen Instituten und Gelehrten kleine Stückchen verehrt. Das größte von diesen, etwa 4 Pfund, erhielt das K. K. Hof-Mineralienkabinet in Wien. Noch sind Stücke bestimmt für das K. böhm. vaterländische Museum in Prag, das Johanneum in Gratz und einige andere inländische Institute. - Vor dem Zerschneiden wurde ein Gypsmodell gemacht, so wie auch von dem kleineren Stücke. letztere Stück wollte Hr. Prälat Rotter dem Stifte als Andenken erhalten. Indessen wurden ihm bereits 6000 Gulden K. M. dafür geboten. Der würdige Prälat fasste aus diesem Anlasse den menschenfreundlichen Entschluss, den gewiss Jedermann gerne in seinen eigenen Worten hören wird: »Ich habe mich aus Liebe zur leidenden Menschheit und zu meinen Landsleuten entschlossen, diesen Meteoriten um den höchsten Anbot zu veräußern, das erhaltene Geld als eine Himmelsgabe hypothekarisch sicher zu eloziren, und damit den Grund zur Stiftung eines Krankenhauses für die Braunauer Herrschaft zu legen, « und weine gute That ist ein reelleres Andenken als Erz und Steine. « Ein weiterer Beweggrund war, dass der Wissen. schaft mehr gedient würde, wenn der Meteorit in einer großen Stadt in einer öffentlichen Sammlung, oder dem Kabinet eines hohen Mäcens der Naturwissenschaften den Gelehrten leichter zugänglich ist, als in dem entfernten Stifte. Möge sich ein großmüthiger Käufer finden. Es hat wohl nie eine meteorische Masse eine bessere, des Menschen und Christen würdige Verwendung gefunden als diese, welche die Vorsehung in die Hand des trefflichen Prälaten gab.

Aber die natürliche Beschaffenheit ist die außerordentlichste, die man sich denken kann. Eisen, vollkommen homogen, dabei theilbar mit vollkommenen Theilungsflächen, parallel den drei Richtungen des Würfels, fast so leicht wie Bleiglanz! Das ganze 4 Pfund schwere Stück scheinbar ein einziges Individuum. Ganz gewiß ist dieß der Fall bei einem Theile des Stückes mit respective drei Dimensionen des Würfels, von dem es einen Theil bildet, von 4 Zoll, 3 Zoll und 2 Zoll. Die Schnittsläche und die Obersläche lassen die Theilbarkeit nicht erkennen, aber von der Hauptschnittsläche aus ist ein Bruch von 3½ Zoll Länge und 1½ Zoll Breite entblößt.

Diese vollkommen durch und durch krystallinische Struktur unterscheidet das Braunauer Meteoreisen von allen bisher bekannt gewordenen, wenn diese auch deutlich krystallinische Struktur, vorzüglich in den Widmannstätten'schen Figuren, selbst in größeren Individuen zeigen. Die dem Octaöder entsprechenden Trennungsflächen derselben haben aber mehr den Charakter von Krystallschalen als von wirklichen Theilungsflächen. Das Arvaer Eisen in ein Paar Stücken im K. K. Hof-Mineralienkabinete erscheint in nahe octaödrischen und tetraödrischen Fragmenten. Nur bei der Braunauer Masse ist der Charakter von Theilungsflächen unverkennbar.

Was läst sich aber nach der Vollkommenheit der Bildung aus Analogien schließen. Nicht ein tumultuarisches Zusammenstürzen aus der von Hrn. Pollak so trefslich beobachteten scheinbar unbeweglichen schwarzen Wolke; im Gegentheile, lange Perioden innerer Krystallisationsthätigkeit, wodurch sich die Theilchen nach und nach in die wunderbare Regelmäsigkeit fügen konnten, die uns jetzt in der so vollkommenen Theilbarkeit überrascht.



# THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

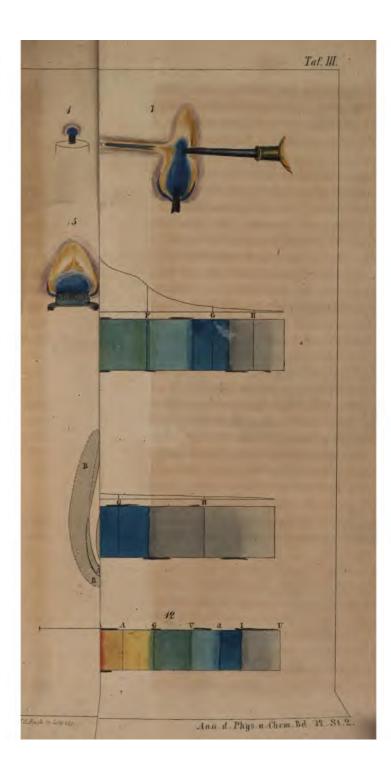
Karmin.

Ann. d. Phys. u. Chem. Bd 72 St. 1.

THE NEW YORK

A CONTRACTOR OF STATE OF STATE OF

TILDEN FOUNDATIONS
R
L



THE NEW YORK

Tiil...

ASTOR, LENGA AND TILDEN FOUNDATIONS

R

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ABTOT, LENOY AND

3.101. C

THE NEW YORK

ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS

L

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTON, LENOX AND

